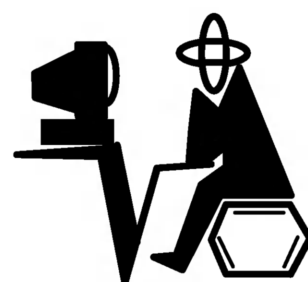
Н.Я. Турова

Неорганическая химия в таблицах



Высший химический колледж Российской академии наук

Москва 1997

ГАЛОГЕНЫ, АСТАТ

	2s	2p		э.о.
Фтор F^0	↓↑	↓↑ ↓↑ ↓		4.1
	3s	3p	3d	
Хлор Cl^0	↓↑	↓↑ ↓↑ ↓	☐☐	3.0
	4s	4p	4d	
Бром Br^0	↓↑	↓↑ ↓↑ ↓	☐☐	2.8
	5s	5p	5d	
Иод I^0	↓↑	↓↑ ↓↑ ↓	☐☐	2.2
	6s	6p	6d	
Астат At^0	↓↑	↓↑ ↓↑ ↓	☐☐	1.9

1−

Образование At при радиоактивном распаде:

$^{238}_{92}U \xrightarrow[\alpha]{} ... \longrightarrow {}^{218}_{84}Po \xrightarrow[\beta^-]{0.031\%} {}^{218}_{85}$**At** ("RaAt") $\xrightarrow[\sim 2c]{\alpha}$ ...

$^{235}_{92}U \xrightarrow[\alpha]{} ... \rightarrow {}^{223}_{87}Fr \xrightarrow[\alpha]{0.004\%} {}^{219}_{85}$**At** ("AcAtI") $\xrightarrow[54 c]{\alpha}$ ... $^{215}_{84}Po \xrightarrow[\beta^-]{0.0005\%} {}^{215}_{85}$**At** ("AcAtII") $\xrightarrow[10^{-4} c]{\alpha}$ ...

$^{232}_{90}Th \xrightarrow[\alpha]{} ... \rightarrow {}^{216}_{84}Po \xrightarrow[\beta^-]{0.014\%} {}^{216}_{85}$**At** ("ThAt") $\xrightarrow[3\cdot 10^{-4} c]{\alpha}$ ...

Синтез: $^{209}_{83}Bi\ (\alpha, 2n)\ {}^{211}_{85}$**At** $\xrightarrow[7.2\ ч.\ \alpha(40\%)]{\varepsilon(60\%)}$ (Сегре, 1940);
(отгоняется от Bi) [51]

$^{197}_{79}Au\ ({}^{12}_{6}C, 4n)\ {}^{205}_{85}$**At** $\xrightarrow[25\ мин]{\alpha}$

$(HF)_n$, ассоциаты за счет водородных связей, в г. ($n = 1-4$), в ж. ($n > 4$), в стр. – зигзагообр. цепи:

H…H 120° F, 1.00, 1.55

$3HF(ж.) \rightleftarrows H_2F^+ + HF_2^-$
$K = 10^{-10}$

Галогеноводороды

	HF	HCl	HBr	HI
	г., бц., с резким запахом			
d	0.92	1.64	3.64	5.79
т. пл.	−83	−112	−84	−51
т. к.	19.5	−84	−67	−35 (p)
ст. дис. при 1000°	10^{-13}	10^{-2}	0.5	33
ΔH	−271	−92	−34	+26
H—Г	1.00	1.27	1.41	1.62
μ (г.)	1.91	1.08	0.79	0.42
ε (ж.)	84 (0°)	4.6	6.3 (−80°)	—
	р-ритель для H_2O, МГ, MNO_3, M_2SO_4	р-рители для $Г_2$, $S_nГ_n$, $PГ_n$		
р. в H_2O	40 плавиковая фтористо-	35 соляная хлористо-	55 броми- сто-	70 масс. % иодистово- дородная к.
Конц. азеотропа с H_2O, масс.% (d^{20})	35 (1.12)	20 (1.10)	48 (1.50)	57 (1.71)
т. к. азеотропа	120	110	124	127
ст. дис. 0.1 н. р-ра,%	9	93	93	95
НГ · nH$_2$O	$n = 0.25, 0.5$ ($= [H_3O]^+[HF_2]^-$); 1 ($= [H_3O]^+F^-$)	1, 2, 3, 6 ($= [H_{14}O_6]^{2+}Cl^-$) [52]	2, 3, 4	2, 3, 4

H_2SO_4

$\leftarrow\cdot - H_2(Pt)$; $P(H_2O, -H_3PO_4)$; H_2S; $h\nu$-B ($-H_2$); Cl_2; H_2SO_4; O_2 ($h\nu$-B)

H_2(взр.); H_2 ($h\nu$-B); H_2O ($-O_2$, $>600°$); MnO_2, $KMnO_4$; O_2 ($-H_2O$, $<600°$); H_2(Pt); Cl_2; H_2SO_4; ($-C_{10}H_8Br_4$); P

SbF_5 $\xrightarrow{K_2MnF_6\ (150°)}$ ($-KSbF_6-MnF_3$) [61]

ан. окисл. KF · nHF (распл.); MCl (р-ров)

	F_2	Cl_2	Br_2	I_2	At
	г., светло-желт.	г., желто-зел.	ж., темно-красн.	крист., черн.	мет., лету-ч < I_2
		с резким запахом			
	d (20°) 1.69 г/л	3.21 г/л	3.21 г/см^3	4.94 г/см^3	–
	т. пл. −219	−101	−7	113.7	337
	т. к. −188	−34	60	183	302
	$\Delta H_{дис}$ = 158	243	192	150; $3I_2(ж.) \rightleftarrows I_3^+ + I_3^-$	–
	р. в H_2O, масс. % –	0.68	3.5	0.03	
		хор. р. в RH, RГ, CS_2, CCl_4		(фиол. р-ры); в донорных р-рителях (кор.)	
	В стр. – мол. $Г_2$; к. ч. Г 1 (= 8−7)				
	β-, куб (изостр. O_2)	ромб.			
	a = 6.67	a = 6.29	6.74	7.26	
	↑ > −228°	b = 4.50	4.55	4.79	
	α-, монокл., a = 5.60, b = 3.28, c = 10.01, β = 134.7	c = 8.21	8.76	9.80	
	Г—Г 1.42 (г.)	1.99	2.28	2.67	

Стр. $Г_2$

$H_2S_2O_7$ + SO_3; AgX + Py(AgI↓)

$Cl^+[SO_3F]^-$, ж., желт., т. пл. −84, т. к. 45
$[BrPy_2]^+X^-$, $[IPy_n]^+X^-$, n = 0; 1; 2; X = NO_3, ClO_4, NCS, CH_3COO, HSO_4, SO_3F, HS_2O_7, IF_6,
I_3 (= "$I_2 \cdot 2Py$"); I^+ – син. ион, парамагн. (p^4, 2 неспар. эл.) [62]

H_2O ($<0°$)

$Cl_2 \cdot 5.75H_2O$	**$Br_2 \cdot 7^2/_3H_2O$**
(8 : 46)	(6 : 46)
т. пл. 9.6	5 с разл.

клатратные соединения включения. В стр. льда ("хозяина") на 46 мол. H_2O – 6 больших (D = 5.9A) и 2 малых (D = 5.2A) полости. Последние включают Cl_2, но не вмещают Br_2 (мол. "гостя"). $\xrightarrow{>т. пл.}$ $Г_2 + H_2O \rightleftarrows НГ + НГО$

крахмал

$(C_6H_{10}O_5)_n \cdot mI_2$, син. канальное соединение включения (I_2 входит в каналы амилозы)

L

$Г_2 \cdot nL$, Г = Br, I; L = R_2O, ROH, R_2CO, R_nNH_{3-n}, R_2S, C_6H_6 и др. донорные мол.

$[\overset{\delta-}{Г}—\overset{\delta+}{Г} \longleftarrow :L]$, "комплексы с переносом заряда", линейные мол. (ψ-триг. бипир.)

Галогениды

		MF · HF = $M[HF_2]$, M = Na, K, NH_4; анион линейный $[F—H \ldots F]^-$ 1.00 1.27	**$M[HCl_2]$**, M = Cs, $[NR_4]$, разл. H_2O, **$M[Cl(HCl)_4]$** [50]	**$[NR_4][HBr_2]$**, оч. неуст.	**$[NR_4][HI_2]$**
Уст. к действию H_2O	ионные стр.	т. пл.: **LiF↓** 870; **NaF** 997 · **HF**; **KF** 857 · **2H$_2$O**; · **nHF** [*]; **NH$_4$F** возг.; **CaF$_2$** 1419, "флюорит"; **AlF$_3$** 1040	т. пл.: **NaCl** 801, "галит"; **KCl** 776, "сильвин"; **NH$_4$Cl** 335, возг., "нашатырь"; **CaCl$_2$** 782, · n**H$_2$O**, n = 1, 2, 6	т. пл.: **NaBr** 755, · **2H$_2$O**; **KBr** 735; **CaBr$_2$** 760, · n**H$_2$O**, n = 3, 6	т. пл.: **NaI** 662; **KI** 686
	полимерные стр.	**UF$_3$** 1495; **UF$_4$↓** 1036; **UF$_5$** 287 (α), 348 (β)	**MgCl$_2$** 714, · **6H$_2$O**, "бишофит"; **AlCl$_3$** 180, возг., · **6H$_2$O**; **VCl$_2$** 1350; **VCl$_3$** 500, разл., · **6H$_2$O**	**MgBr$_2$** 710, · **6H$_2$O**; **NbBr$_2$** разл.; **NbBr$_{2,6}$** возг.; **NbBr$_4$** 300, возг.	**CaI$_2$** 783; **MgI$_2$** 633, разл.; **SnI$_2$** 320
Р. в орг. р-рителях; + H_2O → НГ + $Э(OH)_n$	мол. стр.	**UF$_6$** 56, возг.; **XeF$_6$** 49; **OsF$_6$** 33 } крист., летучие; **MoF$_6$** 17.5 ж.; **SeF$_6$** −47, возг.; **PF$_3$** −152 } г.	**VCl$_4$** < −20; **GeCl$_4$** −50 } ж.; **PCl$_3$** −94; **BCl$_3$** −107, г., т. к. 13	**NbBr$_5$** 268; **(AlBr$_3$)$_2$** 98; **PBr$_3$** −40, ж.	**SnI$_4$** 145, возг.; **(AlI$_3$)$_2$** 191; **PI$_3$** 61

[*] n = 2, 3, 4 [50]
Cs[(XeOF$_4$)$_3$F], в центре – тр-к $[F^*Xe_3]$, F^*—Xe 2.63 [50]; **МГ · nMOH**, M = Br, I [50]

1+

	OF$_2$	**Cl$_2$O** [53]	**Br$_2$O** [39]	**I$_2$O · 4Py**
	г., бц., яд. с запахом O_3	г., желто-оранж. с запахом Cl_2	ж., кор.	крист., оранж.
т. пл.	−224	−121	−17 с разл.	
т. к.	−145	3.8	–	
разл.	200	ж., взр., бур. $\xrightarrow{20°}$ $Cl_2 + ClO_2$	−40 (→ $Г_2 + O_2$)	
ΔH	+24	+80	–	–
р. в H_2O	6.5	99 об. %		
	+ $H_2O \xrightarrow[взр.]{t}$ HF + O	хор. р. в CCl_4		
μ =	0.3	1.7		
	угловые мол.			
О—Г	1.39	1.70	1.86	
∠ГОГ	104	111	114	
	оч. сильн. окисл.	· **2H$_2$O** т. пл. −36		

HF + KF — ан. окисл. →
F_2 — MOH (−MF) →
$Г_2$, Г≠F — HgO(CCl_4, $-Hg_2OCl_2$↓); Bi_2O_3 (−BiOCl↓) →

H_2O ↓ ↑ $-H_2O$; H_2O ↑ $[TeF_5]OBr$

	HOF	**HOCl**	**HOBr**	**HOI**
	фторно-	хлорно-	бромно-	иодноватистая к.
	бц., летучее в-во; т. пл. −117; $\xrightarrow{20°}$ HF + O_2; + H_2O → HF + H_2O_2; + I^- → I_3^- + $O^.$	конц. в насыщ. р-ре $Г_2$ 10^{-2}; макс. конц. 20% (желт. р-ры)	10^{-3}; 30%	$10^{-5}M$; оч. разб. р-ры (зеленоват.), стабилизир. иодом
		перег. вак. 30°; $K_к$ = 10^{-8}	10^{-9}	10^{-11}; $K_{осн}$ = 10^{-10}
	угловые мол.			
		0.96		
О—Н	–	1.69		
Г—О	1.44	103		
∠ГОН	оч. сильн. окисл.			

Cl_2 — H_2O + Bi_2O_3(−BiOCl↓); MOH(−MCl)

MOH ↓; H_2CO_3 ($K_1 = 10^{-7}$) ↑

МОГ, гипогалогениты

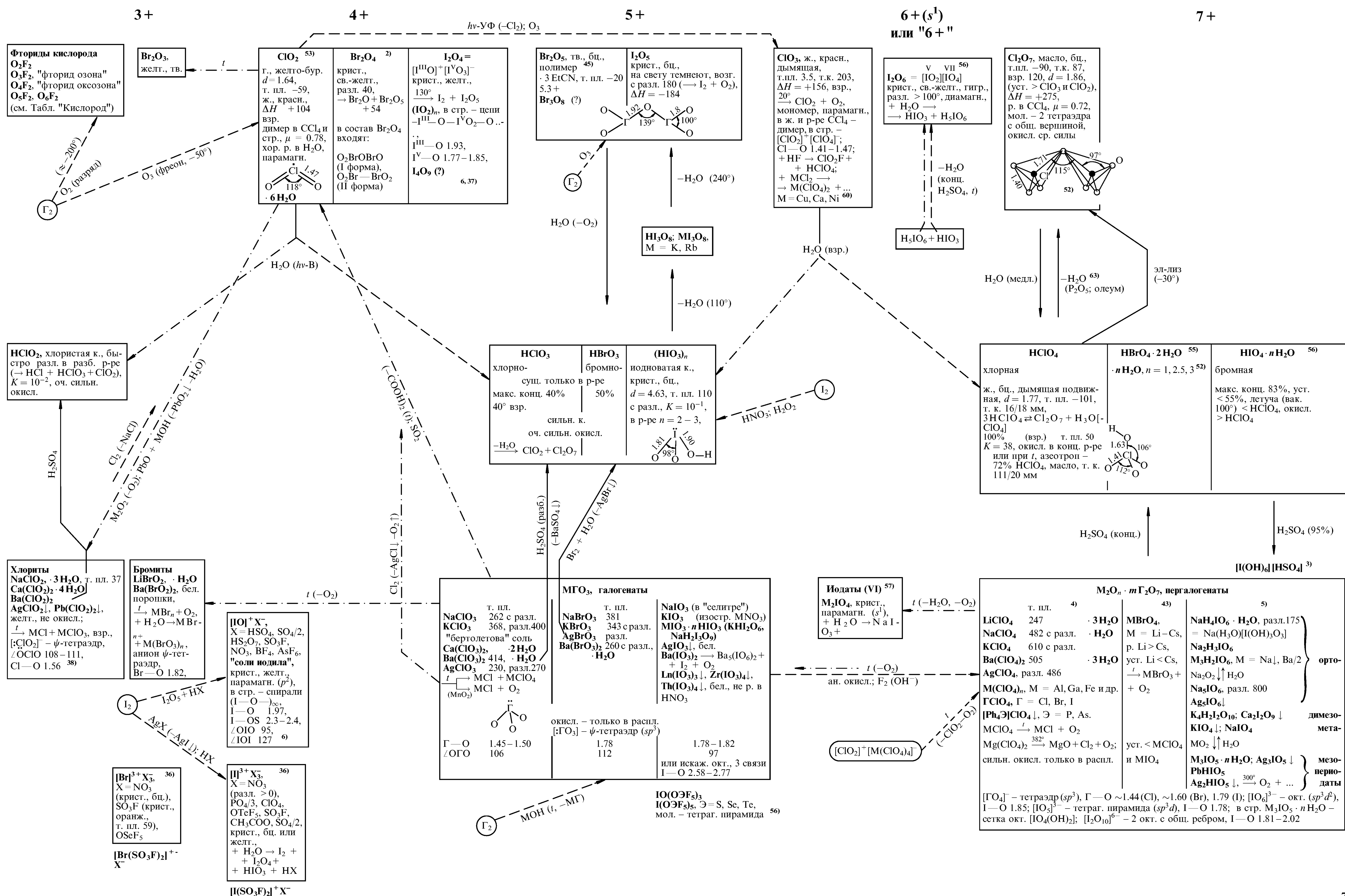
MOF [1]			**MOI**
M = [NO], $[SF_5]$, $[CF_3]$, $[TeF_5]$	**LiOCl · H$_2$O**, уст; **NaOCl**, взр. 70°, · n**H$_2$O**, n = 5, 2.5 (т. пл. 24 и 57) (р-р NaOCl + NaCl – "лабарракова вода"); **KOCl** (р-р KOCl + KCl – "жавелева вода"); **Ca(OCl)$_2$**, · **3H$_2$O** (т. пл. 86) · **1/3Ca(OH)$_2$** · x**H$_2$O**, "белильная известь" ($\xrightarrow{t}$ O_2 + $CaCl_2$); **Ba(OCl)$_2$ · 2H$_2$O**	**NaOBr · nH$_2$O**, n = 5, 7; **KOBr · 3H$_2$O**, крист., св.-желт. $\xrightarrow[O_3]{t}$ MBr + MBr- (др. соли не изв.)	изв. только в р-рах
	оч. сильн. окисл.		

F_2 — HNO_3(−HF); Cl_2O — NO_2(−Cl_2); ClF — $Pb(NO_3)_2$ (−196→0°); BrF_3 — $LiNO_3$

AtBr
AtI
CsAtI$_2$

"ГNO$_3$" [36]

[NO$_2$]OF	**[NO$_2$]OCl**	**BrONO$_2$**
г., бц.	ж., бц.	мол. плоская
т. пл. −175	−107	
т. к. −46	22	
ΔH = −26	+26	
$\xrightarrow{t}$ NO_2 + O_2 + F_2, [29]	+ NaOH → $NaNO_3$ + NaOCl	
О—F 1.42		Г—O—N(O)O



3+
4+
5+
6+(s1) или "6+"
7+
hν-УФ (–Cl2); O3
Фториды кислорода
O2F2
O3F2, "фторид озона"
O4F2, "фторид оксозона"
O5F2, O6F2
(см. Табл. "Кислород")
Br2O3, желт., тв.
t
ClO2 53)
г., желто-бур.
d = 1.64,
т. пл. –59,
ж., красн.,
ΔH +104
взр.
димер в CCl4 и стр., μ = 0.78,
хор. р. в H2O,
парамагн.
Cl 1.47 118°
· 6 H2O
Br2O4 2)
крист.,
св.-желт.,
разл. 40,
→ Br2O + Br2O5 + 54
в состав Br2O4 входят:
O2BrOBrO (I форма),
O2Br—BrO2 (II форма)
I2O4 =
[IIIIO]+[IVO3]–
крист., желт.,
130° ⟶ I2 + I2O5
(IO2)n, в стр. – цепи
–IIII—O—IVO2—O..–
IIII—O 1.93,
IV—O 1.77–1.85,
I4O9 (?)
6, 37)
Br2O5, тв., бц., полимер 45)
· 3 EtCN, т. пл. –20
5.3+
Br3O8 (?)
I2O5
крист., бц.,
на свету темнеют, возг.
с разл. 180 (⟶ I2 + O2),
ΔH = –184
1.92 139° 1.8 100°
ClO3, ж., красн.,
дымящая,
т.пл. 3.5, т.к. 203,
ΔH = +156, взр.,
20° ⟶ ClO2 + O2,
мономер, парамагн.,
в ж. и р-ре CCl4 – димер, в стр. – [ClO2]+[ClO4]–;
Cl—O 1.41–1.47;
+ HF → ClO2F + + HClO4;
+ MCl2 ⟶ → M(ClO4)2 + ...
M = Cu, Ca, Ni 60)
V VII 56)
I2O6 = [IO2][IO4]
крист., св.-желт., гигр.,
разл. >100°, диамагн.,
+ H2O ⟶ ⟶ HIO3 + H5IO6
Cl2O7, масло, бц.,
т.пл. –90, т.к. 87,
взр. 120, d = 1.86,
(уст. > ClO3 и ClO2),
ΔH = +275,
р. в CCl4, μ = 0.72,
мол. – 2 тетраэдра с общ. вершиной,
окисл. ср. силы
1.71 97° 115° 1.40 Cl O 52)
(≈ –200°)
O2 (разряд)
Г2
O3 (фреон, –50°)
O3
Г2
H2O (–O2)
–H2O (240°)
HI3O8; MI3O8,
M = K, Rb
–H2O (110°)
H2O (взр.)
–H2O (конц. H2SO4, t)
H5IO6 + HIO3
H2O (медл.)
–H2O 63) (P2O5; олеум)
эл-лиз (–30°)
H2O (hν-B)
HClO2, хлористая к., быстро разл. в разб. р-ре (→ HCl + HClO3 + ClO2),
K = 10–2, оч. сильн. окисл.
(–COOH)2 (t); SO2
M2O2 (–O2); PbO + MOH (–PbO2↓ –H2O)
Cl2 (–NaCl)
H2SO4
HClO3
хлорно-
HBrO3
бромно-
сущ. только в р-ре
макс. конц. 40% 50%
40° взр.
сильн. к.
оч. сильн. окисл.
–H2O ⟶ ClO2 + Cl2O7
(HIO3)n
иодноватая к.,
крист., бц.,
d = 4.63, т. пл. 110
с разл., K = 10–1,
в р-ре n = 2 – 3,
1.81 1.90 98° O—H
I2
HNO3; H2O2
HClO4
хлорная
ж., бц., дымящая подвижная, d = 1.77, т. пл. –101,
т. к. 16/18 мм,
3 HClO4 ⇄ Cl2O7 + H3O[ClO4]
100% (взр.) т. пл. 50
K = 38, окисл. в конц. р-ре или при t, азеотроп –
72% HClO4, масло, т. к. 111/20 мм
H—O 1.63 106° 1.41 Cl 112°
HBrO4 · 2 H2O 55)
· n H2O, n = 1, 2.5, 3 52)
HIO4 · n H2O 56)
бромная
макс. конц. 83%, уст. < 55%, летуча (вак. 100°) < HClO4, окисл. > HClO4
H2SO4 (конц.)
H2SO4 (95%)
[I(OH)6] [HSO4] 3)
Cl2 (–AgCl↓ –O2↑)
H2SO4 (разб.) (–BaSO4↓)
Br2 + H2O (–AgBr↓)
Хлориты
NaClO2, · 3 H2O, т. пл. 37
Ca(ClO2)2 · 4 H2O
Ba(ClO2)2
AgClO2↓, Pb(ClO2)2↓,
желт., не окисл.;
t ⟶ MCl + MClO3, взр.,
[:ClO2]– – ψ-тетраэдр,
∠OClO 108–111,
Cl—O 1.56 38)
Бромиты
LiBrO2, · H2O
Ba(BrO2)2, бел. порошки,
t ⟶ MBrn + O2,
+ H2O → M Br- n+
+ M(BrO3)n,
анион ψ-тетраэдр,
Br—O 1.82,
t (–O2)
[IO]+X–,
X = HSO4, SO4/2, HS2O7, SO3F, NO3, BF4, AsF6,
"соли иодила",
крист., желт., парамагн. (p2),
в стр. – спирали (I—O—)∞,
I—O 1.97,
I—OS 2.3–2.4,
∠OIO 95,
∠IOI 127 6)
I2
I2O5 + HX
AgX (–AgI↓); HX
[Br]3+X3–, 36)
X = NO3 (крист., бц.),
SO3F (крист., оранж.,
т. пл. 59),
OSeF5
[Br(SO3F)2]+X–
[I]3+X3–, 36)
X = NO3 (разл. > 0),
PO4/3, ClO4,
OTeF5, SO3F,
CH3COO, SO4/2,
крист., бц. или желт.,
+ H2O → I2 + + I2O4 +
+ HIO3 + HX
[I(SO3F)2]+X–
MГO3, галогенаты
т. пл.
NaClO3 262 с разл.
KClO3 368, разл.400
"бертолетова" соль
Ca(ClO3)2, ·2 H2O
Ba(ClO3)2 414, · H2O
AgClO3 230, разл.270
t ⟶ MCl + MClO4
(MnO2) ⟶ MCl + O2
т. пл.
NaBrO3 381
KBrO3 343 с разл.
AgBrO3 разл.
Ba(BrO3)2 260 с разл., · H2O
NaIO3 (в "селитре")
KIO3 (изостр. MNO3)
MIO3 · n HIO3 (KH2IO6, NaH2I3O9)
AgIO3↓, бел.
Ba(IO3)2 ⟶ Ba5(IO6)2 + + I2 + O2
Ln(IO3)3↓, Zr(IO3)4↓,
Th(IO3)4↓, бел., не р. в HNO3
окисл. – только в распл.
[:ГO3] – ψ-тетраэдр (sp3)
Г—O 1.45–1.50 1.78 1.78–1.82
∠OГO 106 112 97
или искаж. окт., 3 связи
I—O 2.58–2.77
Г2
MOH (t, –MГ)
IO(OЭF5)3
I(OЭF5)5, Э = S, Se, Te,
мол. – тетраг. пирамида 56)
Иодаты (VI) 57)
M2IO4, крист.,
парамагн. (s1),
+ H2O → NaI- O3 +
t (–H2O, –O2)
t (–O2)
ан. окисл.; F2 (OH–)
[ClO2]+[M(ClO4)4]–
t (–ClO2 –O2)
M2On · m Г2O7, пергалогенаты
т. пл. 4)
LiClO4 247 · 3 H2O
NaClO4 482 с разл. · H2O
KClO4 610 с разл.
Ba(ClO4)2 505 · 3 H2O
AgClO4, разл. 486
M(ClO4)n, M = Al, Ga, Fe и др.
ГClO4, Г = Cl, Br, I
[Ph4Э]ClO4↓, Э = P, As.
MClO4 t ⟶ MCl + O2
Mg(ClO4)2 382° ⟶ MgO + Cl2 + O2;
сильн. окисл. только в распл.
43)
MBrO4,
M = Li–Cs,
p. Li > Cs,
уст. Li < Cs,
t ⟶ MBrO3 + + O2
уст. < MClO4 и MIO4
5)
NaH4IO6 · H2O, разл.175
= Na(H3O)[I(OH)3O3]
Na2H3IO6
M3H2IO6, M = Na↓, Ba/2
Na2O2 ↓↑ H2O
Na5IO6, разл. 800
Ag5IO6↓
орто-
K4H2I2O10; Ca2I2O9↓
KIO4↓; NaIO4
MO2 ↓↑ H2O
димезо-
мета-
M3IO5 · n H2O; Ag3IO5↓
PbHIO5
Ag2HIO5↓, 300° ⟶ O2 + ...
мезо-
периодаты
[ГO4]– – тетраэдр (sp3), Г—O ~1.44 (Cl), ~1.60 (Br), 1.79 (I); [IO6]5– – окт. (sp3d2),
I—O 1.85; [IO5]3– – тетраг. пирамида (sp3d), I—O 1.78; в стр. M3IO5 · n H2O – сетка окт. [IO4(OH)2]; [I2O10]6– – 2 окт. с общ. ребром, I—O 1.81–2.02

ИНТЕРГАЛОГЕНИДЫ И ОКСОФТОРИДЫ ГАЛОГЕНОВ

1/n− | **0** | **1/n+** | **1+** | **3+**

	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
т. пл.	−219	−101	−7.2	113.7
т. к.	−188	−34	58.8	183
$\Delta H_{дис.}$	158	243	192	150
Г—Г (г.)	1.42	1.99	2.28	2.67

$M^+[Г_n]^-$, полигалогениды [30)]

M^+ = NH_4, K–Cs, $[R_4N]$, $[Ph_4As]$, $[PBr_4]$, [Ln (капролактам)$_6$] /3

$[Me_4N]Cl_3$
$RbBr_3$, разл. 140
$CsBr_3$, т. пл. 180
$[PBr_4]Br_3$
$CsBr_5$, крист., красн.

$KI_3 \cdot H_2O$, крист., бур., т.пл. 38, разл. 225
CsI_3, т. пл. 207
$KI_5 \cdot 2C_6H_6$; $Ca[I_5]_2 \cdot 7H_2O$
$RbI_7 \cdot 4C_6H_6$
$RbI_9 \cdot 4C_6H_6$
Cs_2I_8, крист., фиол.
$[Et_4N][I(I_2)_n]$, n = 2, 3, 4
[H(теобромин)]$_4^+$ $[I_{16}]^{4-}$, анион центросимметричный (I_3^-—I_2—I_3^-–)$_2$

$[Г_3]^-$, линейные анионы (ψ-триг. бипир.)

Br—Br 2.5 (Rb)
2.4, 2.9 (PBr_4)
Rb[I(BrCl)]

I—I 2.9 (M = Ph_4As)
2.8, 3.0 (Cs)
2.8, 3.1 (NH_4)
Cs[I(IBr)] (не сущ. аналогичных солей K и Rb) – используют для очистки Cs

$[Cl—I—Br]^-$, I—Cl 2.38, I—Br 2.50
Уст. $MГГ'_n$ возрастает по ряду Li < Cs < R_4N, р. в H_2O падает;
CCl_4, эф., бзл. ускоряют распад $MГГ'_n \rightarrow MГ' + ГГ'$ (экстр. ГГ')

I_2 ; $[I_5]^-$ (3.02, 2.85, 3.41, 2.78) или (3.17, 2.8, ~90°) ; $[I_9]^-$ (3.43, 2.67, 85°, 3.24, 2.67, 3.18, 87°, 2.90, 2.91, 3.24)

МГ (от I_2 к полигалогенидам)

ClI_3	**BrI_3** [57)]
Мол. – Т-образные (ψ-триг. бипир.)	
Cl—I 1.58, 1.70	Br—I 1.73, 1.81

F_2 (270°) ; (10°)

ClF, г., бц.	**BrF**, ж., красн.	**IF**, порошок, красн.
	$\xrightarrow{20°}$ Br_2 + BrF_3	$\xrightarrow{-14°}$ I_2 + IF_5
т. пл. −156	−33	—
т. к. −100	20	—
ΔH −50	−42	−89
μ 0.65	1.29	—
Г—F 1.63	1.76	1.91
сильнейшие фторагенты + $H_2O \longrightarrow Г_2 + O_2 + HF$		
	· **Ру**, уст.	· **Ру**, уст.

F_2(t) →

ClF_3	**BrF_3**	**IF_3**
г., бц.	ж., бц.	крист., желт.
т. пл. −76	9	–
т. к. 12	127	разл. −28 (⟶ I_2 + IF_5)
ΔH −163	−255	−496
μ 0.55	1.19	
в г. димеры		· **2 Ру**, бц.
$2ГF_3(ж.) \rightleftarrows ГF_2^+ + ГF_4^-$ Т-образные мол. (ψ-триг. бипир., sp^3d)		
Г—F(акс.) 1.70	1.81	–
Г—F(экв.) 1.60	1.72	–
∠$F_{акс.}ГF_{экв.}$ 87	86	–
∠$F_{акс.}ГF_{акс.}$ 185	188	
сильнейшие фторагенты: + $Э_2O_n \longrightarrow ЭF_n + Г_2 + O_2$ (метод определения O); Ir, Os, SiO_2 воспл.		

(F, 1.6, F, Г, 1.7, F)

$M[ClF_2]$, $M[BrF_2]$, $M[IF_2]$, M = K–Cs, разл. 230, анионы – линейные [64)]

$Г_2$ — F_2 (200°) ; (CCl_3F) ; MF

$Г_2$ →

$[ClF_2]^+X^-$, $[BrF_2]^+X^-$, [11)] **$[BrCl_2]^+X^-$, $[ClBr_2]^+X^-$, $[IF_2]^+X^-$**, X = AuF_4, PF_6, BF_4, AsF_6, SbF_6, BiF_6, PtF_6, уст. Sb > As > P, катионы – ψ-тетраэдры (sp^3), Г—F 1.54 (Cl), 1.69 (Br), ∠FГF 103 (Cl), 93 (Br), I—Cl 2.31, ∠ClICl 91.5

$M[ClF_4]$, $M[BrF_4]$, $M[IF_4]$, M = K–Cs, [NO], крист., бц., анион – квадрат (ψ-окт., sp^3d^2), Г—F 1.88 (Br), 2.00 (I) [64)]
$RbBr_2F_7$

$Г_2$ + МГ — F_2 ($CFCl_3$)

SbF_5 + ClF; BrF_5; IF_5; AsF_5; $S_2O_6F_2$; PF_5; ReF_6(IF_5)

$[Cl_3]^+X^-$ [7)]
$[Br_n]^+X^-$, n = 2, 3, 5; красн.
$[I_n]^+X^-$, n = 2–5, черн.
$[I_2Cl]^+X^-$, син. или красн.
$[Br_2Cl]^+X^-$,
$[I_3Cl_2]^+X^-$,
X = $AlCl_4$, HSO_4, SO_3F, Sb_2F_{11}, SbF_6, Sb_3F_{16}, IF_6
I_3^+, I_4^{2+}, Br_2^+, поликатионы,
Г—Г в $[Г_2]^+$ 2.13 (Br), 2.56 (I);
$[I_3]^+$ – угловые, I—I 2.66, ∠III 102;
$[I_4]^{2+}$ – прямоугольник, I—I 2.57 и 3.26;
$[I_5]^+$ = (I—I, 2.9, I, 2.7)

BrCl (⇄ Br_2 + Cl_2) ст. дис. 40% (20°), г., желт.	**ICl**, иглы красн. (α), кор. (β)
т. пл. −54	27 (α), 14 (β)
т. к. 5 с разл.	97 с разл.
$\Delta H_{дис.}$ +15	−33
μ = 0.57	0.65
	2 ICl (ж.) ⇄ $I^+ + ICl_2^-$
Г—Cl 2.14	2.32
	в стр. – зигзагообразные цепи мол.
+ $H_2O \rightleftarrows HCl + Г_2 + HГO_3$	
	хлор- и иодагент в орг. синтезе

МГ — $Г_2$ (H_2O) →

Cs[$BrCl_2$], крист., желт., т. пл. 205, разл. 150
H[ICl_2], $K = 10^{-3}$
M[ICl_2], M = K (разл. 215), Rb, Cs (т. пл. 238, разл. 290) [PyH], [PCl_4], крист., оранж.
анионы [:Г̈Cl_2] – линейные (ψ-триг. бипир., sp^3d), I—Cl 2.55 [9)]

ICl_3, крист., желт., т. пл. 101 (p), возг., т. к. 64 с разл. (⟶ ICl + Cl_2,), ΔH = −88, в стр. плоские димеры
2 ICl_3 (ж.) ⇄
(Cl, Cl, Cl, 94°, I, 84°, I, 2.70, 2.39, Cl, Cl, Cl)

I_2; ГI; ICl_3 — $SbCl_5$ + Cl_2 →

HCl (конц.)

$[ICl_2]^+X^-$, крист., красн., катион – ψ-тетраэдр (< 90°), I—Cl 2.27 [12)]
$[IГCl]^+X^-$, Г = Br, I, крист., темно-красн. [8)]
$[IBr_2]^+X^-$, X = Sb_2F_{11}, $SbCl_6$, $AlCl_4$ [8)]

H[ICl_4] · 4 H_2O, крист., оранж., **K[ICl_4]**, иглы, желт., т. пл. 116 с разл., анион–квадрат (ψ-окт.), I—Cl 2.42, 2.47, 2.60, 2.53 [13)]

t(−Cl_2)

$KClO_3$; KIO_3 — HГ

KI + HCl (конц.) — Cl_2

IBr ⇄ I_2 + Br_2, ст. дис. 8% (20°), крист., красн., т. пл. 42, т.к. 119 с разл., ΔH = −10, μ = 1.21, I – Br 2.52; **2 IBr · Dipy**, уст.; гр. [Br—I—N] – линейна, I—N 2.46 [33)]

IN_3 — $[R_4P][NbBr_6]$

$[Ph_4P]Br$ →

MI — Br_2 →

H[IBr_2], $K = 10^{-3}$
M[IBr_2], M = K (т. пл. 58, разл. 180); Cs (т. пл. 243, разл. 320); [Ph_4P], крист., красн., анион линейный, I—Br 2.71 [10)]

I_2 — NaCN + H_2O →

$[R_4P][I(N_3)_2]$; Na[I(CN)$_2$] · 2 H_2O, анион линейный, I—C 2.31 [10)]

Г(SO_3F) – см. Табл. "Сера".

5+

7+

NaClO$_3$ —ClF_3→ ; BrF_5 —H_2O (−196°), $KBrO_3$→ ; ClO_2 —F_2→

ClO_2F	**BrO_2F**	**IO_2F**
хлорил- г., бц., взр. т. пл. −115 т. к. −6 оч. акт. + $H_2O \to HClO_3$ + HF	бромил- ж., бц. −9 – $\xrightarrow{50°}$ $BrF_3 + Br_2 + O_2$	иодилфторид крист., бц. $\Delta H = -247$ [17] ∠FClO 102 [39, 60]

в ж. и стр. – мол. ψ-тетраэдры [:ГО$_2$F], Cl — O 1.42, Cl — F 1.70, ∠OClO 115,

ЭF$_5$ ↓

$[ClO_2]^+X^-$, X = AsF_6, SbF_6 (т. пл. 235) Sb_2F_{11} (58), SO_2F (58), SO_3F, PtF_6, [Al(ClO$_4$)$_4$], катионы угловые (ψ-тр-к), Cl — O 1.31, ∠OClO 102 [32]	**$[BrO_2]^+X^-$**, X = NO_3, AsF_6, SbF_6 [44]	**$[IO_2]^+X^-$** [58] X = AsF_6, HSO_4, SO_3F, катион – полимер

I_2 —F_2→ IO_2F; I_2 —HX→; I_2 —IF_5→ IOF_3

KIO$_3$ —BrF_5→ ; KIO$_3$ —HF→

Cs[ClO$_2$F$_2$]	**K[BrO$_2$F$_2$]**, крист., бц., разл. 87 [41]	**M[IO$_2$F$_2$]**, M = K Cs(· 1/3 H_2O); I — F 2.00, I — O 1.77, ∠OIO 100, + $H_2O \rightleftarrows MIO_3 + 2HF$ [40]

анионы – дисфеноиды (ψ-триг. бипир.) [14]

Cl_2O (−ClF); IF_5 (110°)

OF_2 (−ClF$_5$) →

$ClOF_3$	**$BrOF_3$**	**IOF_3**
хлорозил- ж., бц., т. пл. −42, т. к. 29, разл. 200, фторагент (t)	бромозил- ж., бц., уст. при 20°	иодозилфторид крист., бц., $\Delta H = -552$, $\overset{t}{\rightleftarrows}$ $IF_5 + I_2O_5$ [18]

мол. – ψ-триг. бипир. [:ГOF$_3$] (дисфеноид) 35) 53) I — F 1.7–1.9, I — O 1.82, ∠FIO 98

$[I^VOF_3 \cdot I^{VII}O_2F_3]_2$ [15]

ClOF$_5$

$MГO_3$ ↑ ; HF (−MHF$_2$) ←

$[ClOF_2]^+X^-$, X = BF_4, AsF_6, NiF_6/2, PtF_6, соли дифтороксохлорония, катион – ψ-тетраэдр [:ClF$_2$O]$^+$ [16]	**$[BrOF_2]^+X^-$**, X = BF_4, SbF_6 [16]

M[ClOF$_4$], M[BrOF$_4$], M[IOF$_4$], M = K–Cs, анионы – ψ-окт. [:ГOF$_4$] [16] (I — 1.72)

MNO_3 (−FNO_2); $MF + N_2O_5$ ↑

F_2; O_2F_2 (−196°)

$Г_2$ —F_2→ (200°) (200°) (20° воспл.)

	ClF_5 [49]	**BrF_5**	**IF_5** [31]
	г., бц.	ж., бц.	ж., бц.
т. пл.	−93	−61	9.4
т. к.	−13	41	104
разл.	—	400	400
ΔH	−238	−460	−883
μ	—	1.51	г. 2.18; ж. 3.67
ε	—	8	37.2

$2ГF_5$(ж.) $\rightleftarrows$ $[ГF_4]^+ + [ГF_6]^-$
в г. – мол. – тетраг. пирамида (ψ-окт., sp^3d^2), ат. Г – ниже плоскости осн.

Г — F (акс.)	1.58	1.69	1.81
Г — F (экв.)	1.67	1.77	1.87
∠FГF (акс.)	86	85	83
	оч. сильн фторагенты		сл. фторагент

F_2 (270°) →

$[ClF_4]^+X^-$ [42] | **$[BrF_4]^+X^-$**, | **$[IF_4]^+X^-$**,
X = AsF_6, SbF_6, Sb_2F_{11}, Sb_4F_{21}, PtF_6 бц., летучие в-ва [20];
катионы – ψ-триг. бипир. (дисфеноиды) [:ГF$_4$]$^+$, Г — F(акс.) 1.91 (Br), 1.84 (I); Г — F(экв.) 1.76 (Br), 1.77 (I); ∠FГF 160 (акс.), 92 (экв) [19]
$[Br_3F_{14}]^+[Sb_2F_{11}]^-$

	M[I$_3$F$_{16}$], крист., бц. ↓ t (−2IF$_5$)
M[BrF$_6$]	**M[IF$_6$]**

M = K–Cs, Xe^{n+}, крист., бц., анион – ψ-семивершинник [:IF$_6$] (sp^3d^3) [21]

MГO$_4$ —HSO_3F (SbF_5)→ ; MГO$_4$ —SbF_5 (HF)→ ; KClO$_3$ —F_2→ ; НГO$_4$ —F_2 (−O_2)→ ; НГO$_4$ —(−HF)→ ; $(NF_4)(ClO_4)$ →

ClO_3F, "перхлорилфторид", г., бц., т. пл. −148, т. к. −47, разл. 400, $\Delta H = -21$, $\mu = 0.02$, хим. инертен, окисл. (t),	**BrO_3F**, крист., бц., летучи, $\Delta H = +138$, акт. > ClO_3F, не реаг. с SbF_5 [22]	**IO_3F**, крист., бц., разл. 90

мол. – тетраэдры, Г — O 1.40 (Cl), 1.58 (Br), Г — F 1.62 (Cl), 1.71 (Br), ∠OГO 115, ∠FГO 101–103 [35]

$[ClO_3]^+[OF]^-$ = ClO_4F [35, 60] г., бц., т. пл. −164, т. к. −16, взр.

PtF_6 ($h\nu$-B) →

ClO_2F_3, г., бц., т. пл. −81, т. к. −22, $\xrightarrow{105°}$ $ClO_2F + F_2$, мол. – триг. бипир. (2 ат. O – экв.); + $H_2O \longrightarrow ClO_2F$ + + HF (?) [23, 24, 35]	**$(ClO_2F_3)_n$**	**IO_2F_3**, иглы, желт., т. пл. 42.5, т.к. 147, оч. сильн. окисл., + $CCl_4 \longrightarrow COCl_2$, в стр. – цепи тетраг. бипир. [IOF$_3$O$_{2/2}$] [25, 34] · **SbF_5**, мол. – цикл. [Sb(F$_4$)OI(F$_4$)O]$_2$ [25]

[NO] [OF] ↑

$[ClO_2F_2]^+X^-$, X = BF_4, AsF_6, PtF_6, катион – тетраэдр, уст. > ClO_2F_3 [24]
$[IO_2F_2][SbF_6]$, т. пл. 102 [34,35]

XeF_2 ↓

H[IO$_2$F$_4$], крист., бц., т. пл. 36; $\xrightarrow{130°}$ O_2, оч. сильн. к. (~$HClO_4$); оч. сильн. окисл.
+ $H_2O \longrightarrow HF + H_5IO_6$
M[IO$_2$F$_4$], M = Cs, [Xe$_2$F$_3$], Xe/2, анионы – окт., *цис-* и *транс-*, Э.О. > Э.О.[OTeF$_5$] [34]

CsIO$_4$ —BrF_5→ ; $Ba_3(H_2IO_6)_2$ —HSO_3F→ ; CsIO$_4$ —$(NH_4)SbF_6$→

IOF$_4$(OF), крист., бц., т. пл. −33, уст. при 20°, мол. – окт. [35]

IOF$_5$, ж., бц., т. пл. −15, мол. – окт., I — O 1.71 (акс.), I — F ~1.18 (экв.), 1.86 (акс.) [59]

[R$_4$N][IOF$_6$], анион – пентаг. бипир., I — F 1.87 (5 ат. экв.), 1.82 (акс.), I — O 1.77 [54]

H_2O; I_2O_5; SiO_2; $POCl_3$ ↑

I_2 —KrF_2 (20°) [26]→

IF$_7$, г., бц., с затхлым запахом, т. пл. 6 (p), возг. 5, разл. 530, $\Delta H = -961$, мол. – пентаг. бипир. (sp^3d^3), I — F 1.86(экв.), 1.79(акс.), ∠FIF 72; сильн. фторагент (воспл. бзл.); + $MNO_3 \to MF + FNO_2$ + + $IF_5 + O_2$ [16]

KF ⇄ ЭF$_5$; —$CsNO_3$→

M[IF$_8$], M = Cs, [NO], [NO$_2$]; + $H_2O \to O_2$ [35]

$[ClF_6]^+X^-$, X = AsF_6, SbF_6, PtF_6, крист., желт. [27]	**$[BrF_6]^+X^-$**, X = AsF_6, Sb_2F_{11}, крист., бел., уст., оч. сильн. окисл., + $O_2 \longrightarrow [O_2]^+$ + ... + Xe $\longrightarrow XeF^+$ [28] + $H_2O \longrightarrow BrF_5 + O_2$ + ...	**$[IF_6]^+X^-$**, X = AsF_6, SbF_6, AuF_6, Sb_2F_{11}, сильнейший фторагент [48]

катионы – окт.

PtF_6 (20°) ; $[Kr_2F_3]^+X^-$; $[O_2]AuF_6$

ГГ$'_n$ (Г$'$ – более электроотрицательный галоген), n = 1, 3, 5, 7, оч. гигр. в-ва, диамагн., склонны к ассоциации, оч. сильн. окисл., реакц. способность падает в ряду: $ClF_3 > BrF_5 > IF_7 > ClF > BrF_3 > IF_5 > BrF$, т.е. акт. ГF$_n$ растет с увеличением n, а при одном n акт. падает по ряду: Г = Cl > Br > I; + $H_2O \longrightarrow$ НГ$'$ + НГO$_{(n+1)/2}$

1− | 1/3− | 0 | 1+ | 3+ | 5+ | 7+

$(HF)_n$, к. средней силы

H^+ ⇅ OH^-

$[HF_2]^-$, линейный анион, $[F—H\cdots F]^-$

H^+ ⇅ OH^-

F^-

$H_2O(-[O])$

F_2, оч. сильн. окисл.

бц. ионы

$[:\ddot{Г}O_2]^-$ – угловые ионы (ψ-тетраэдры)

$[:ГO_3]^-$, триг. пирамиды (ψ-тетраэдры)

$[ГO_4]^-$, тетраэдрические ионы

MnO_4^-; $Cr_2O_7^{2-}$ (t)

HCl, сильн. к., сл. восст.

H^+ ⇅ OH^-

Cl^-

Cl_2

ан. окисл.

H_2O

$[Cl_3]^-$, бц. линейный ион, $K_{уст.} = 6 \cdot 10^1$

Cl^-

H_2O

Cl_2, оч. сильн. окисл.

HCl

HOCl, $K = 10^{-8}$, оч. сильн. окисл.; $h\nu$-В ⟶ [O] + HCl

H^+ ⇅ OH^-

ClO^-, оч. сильн. окисл., уст. при 20°

(OH^-, 50°)

$HClO_2$, $K = 10^{-2}$, оч. сильн. окисл., неуст.

H^+ ⇅ OH^-

$[ClO_2]^-$, не окисл.

MnO_4^-

$HClO_3$, сильн. к., сильн. окисл.

H^+ ⇅ OH^-

$[ClO_3]^-$, оч. сл. окисл. (не реаг. с I^-), яд

ан. окисл.

$HClO_4$, самая сильн. к., $K = 38$, при 20° сл. окисл. (+ Ti^{3+} ⟶ Cl^-; не реаг. с [H↑])

H^+ ⇅ OH^-

$[ClO_4]^-$, при 20° сл. окисл.

$H_2SO_4(-SO_2)$; $Cr_2O_7^{2-}$ (t)

S^{2-}; SO_3^{2-}

Cl_2

HBr, сильн. к., восст. ср. силы

H^+ ⇅ OH^-

Br^-

Br_2

$[Br_3]^-$, красн., линейный ион, $K_{уст.} = 16.6$

Br^-

H_2O

Br_2, сильн. окисл.

$Cl_2 + Cl^-$

$[BrCl_2]^-$, желт. линейный ион

HOBr, $K = 10^{-9}$, оч. сильн. окисл., неуст.

H^+ ⇅ OH^-

$[BrO]^-$, уст. ~ 0°

20°

$HBrO_3$, сильн. к., сильн. окисл.

H^+ ⇅ OH^-

$[BrO_3]^-$, сл. окисл.

ан. окисл.; XeF_2; $F_2(OH^-)$

$HBrO_4$, оч. сильн. окисл., но медл. реаг.

H^+ ⇅ OH^-

$[BrO_4]^-$, уст. < ClO_4^-, IO_4^-, сл. окисл., реаг. с SO_3^{2-}, AsO_3^{3-}

HNO_3; H_2O_2; $Cl_2(-HCl)$

SO_3^{2-}; Fe^{2+}; I^-

$H_2S(-S\downarrow)$

O_2; Fe^{3+}; $H_2SO_4(-H_2S)$; $Cr_2O_7^{2-}$ (20°)

HI, сильн. к., оч. сильн. восст.

H^+ ⇅ OH^-

I^-, сильн. восст.

I_2

H_2O

$[I_3]^-$, бур., линейный ион, $K_{уст.} = 10^3$

I^-

S^{2-}; SO_3^{2-}

NO_2^-; Cl_2

H_2O

I_2, сл. окисл.

$Г_2 + Г^-$

$[IBr_2]^-$, красн., линейный ион

HOI, $K_{к.} = 10^{-11}$, $K_{осн.} = 10^{-10}$, сильн. окисл., наименее уст. из НОГ

H^+ ⇅ OH^-

$[IO]^-$, практически не сущ.

$[ICl_2]^-$, оранж., линейный ион

$Cl_2 + Cl^-$

H_2O

$[ICl_4]^-$, желт., квадратный ион

$(HIO_3)_n$, $n = 2 - 3$, $K = 10^{-1}$, окисл.

H^+ ⇅ OH^-

$[IO_3]^-$, сл. окисл.

Cl_2; $S_2O_8^{2-}$ ($-OH^-$)

$[IO_4]^-$, мета- $\overset{H_2O}{\rightleftarrows}$

$[I(OH)_6]^+$ (pH ≈ 0)
H^+ ⇅ OH^-
H_5IO_6, $K_1 = 10^{-2}$
H^+ ⇅ OH^-
$[H_4IO_6]^-$, $K_2 = 10^{-8}$
H^+ ⇅ OH^-
$[H_3IO_6]^{2-}$, $K_3 = 10^{-15}$ (pH ≈ 7)
H^+ ⇅ OH^-
$[H_2IO_6]^{3-}$
H^+ ⇅ OH^-
$[HIO_6]^{4-}$ (pH ≈ 11)
H^+ ⇅ OH^-
$[IO_6]^{5-}$ ⇄ $[H_2I_2O_{10}]^{4-}$
орто- дипериодаты
окт. ионы., сильн. окисл.
(+ Mn^{2+} ⟶ MnO_4^-)

H_2O

$[H_2IO_5]^-$, тетраг. пирамида
H^+ ⇅ OH^-
$[HIO_5]^{2-}$
H^+ ⇅ OH^-
$[IO_5]^{3-}$

HClO; $S_2O_8^{2-}$ (t)

HAt

H^+ ⇅ OH^-

At^-, соосаждается с AgI, TlI

[H↑]; SO_2

$Г_2$

$[Sn(OH)_6]^{4-}$

O_2

At↓

Zn; кат. (!) восст.

0.1 н HNO_3 (100°)

$[At(H_2O)_n]^+$

$Г^-$ ⇅ OH^-

$[AtГ_2]^-$

$HClO_4$ (100°, $S_2O_8^{2-}$)

Fe^{2+}

At^{3+}, осаждается H_2S при pH ≤ 7

H^+ ⇅ OH^-

AtO_2^-

$Г^-$ ⇅ OH^-

$[AtOГ_2]^-$ [46)]

XeF_2

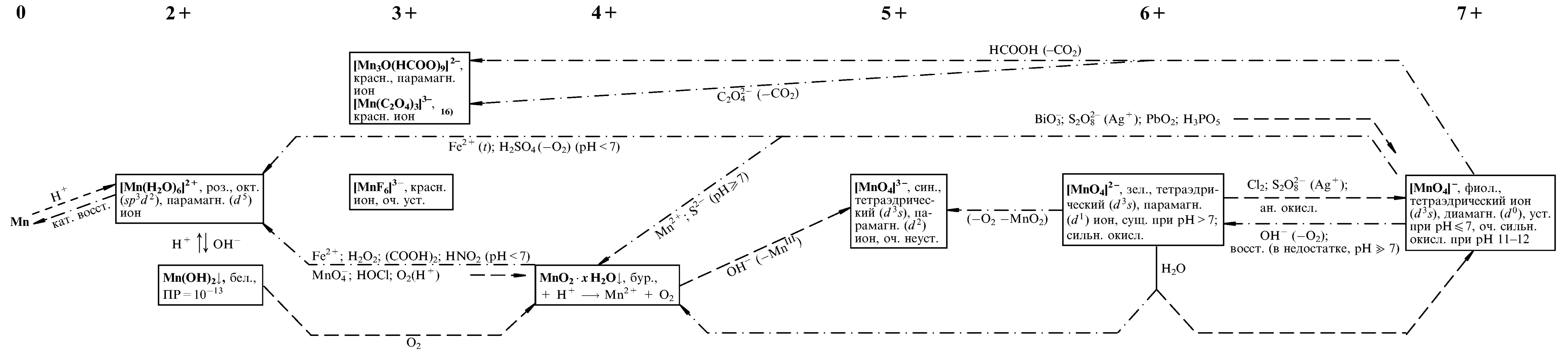
$[AtO_3]^-$, соосаждается с $AgIO_3\downarrow$

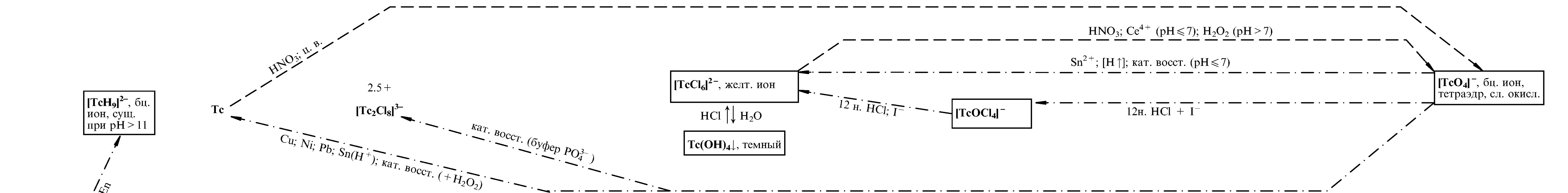
IO_4^- (pH ≈ 7, 100°)

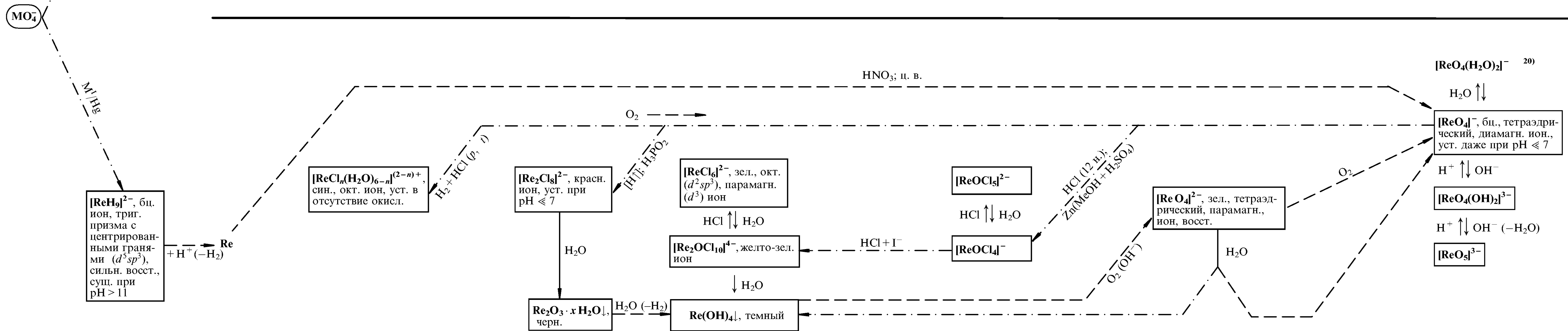
$[AtO_4]^-$, соосаждается с $MIO_4\downarrow$ (?) [46)]

ИОНЫ МАРГАНЦА, ТЕХНЕЦИЯ И РЕНИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

0 2+ 3+ 4+ 5+ 6+ 7+







МАРГАНЕЦ

Ионы марганца в водном растворе см. с. 11

1+ (d^6) 2+ (d^5) 3+ (d^4)

Mn^0 3d ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ 4s ↓↑ 4p 4d э.о. 1.6

Mn, мет., серебристый, тв., хрупкий, т. пл. 1245, т. к. 2080, р. в разб. к., H_2O (t), $E_0 Mn^{2+}/Mn_{тв.} = -1.19$, парамагн; α-, куб. (тип α-Fe), $d = 7.43$, $a = 8.91$
↓ 727°
β-, куб. пл. упак., $d = 7.29$, $a = 6.30$, Mn—Mn 2.6
↓ 1079°
γ-, куб. (искаж. пл. упак.), $d = 6.37$, $a = 3.86$
↓ 1143°
δ-, куб. (тип α-Fe), $d = 6.28$, $a = 3.08$

$MnO_2 + Fe_2O_3$ — C(–CO), доменный процесс →

Ферромарганец: ≥70 % Mn, ~ 20 % Fe, 6–7 % C, < 2 % Si, > 0.35 % P, 0.03 % S
В системе Fe–Mn сущ. тв. р-р вычитания
"Зеркальный чугун" содержит 15–20 % Mn
Марганцевистая сталь: 12–15 % Mn, 1–2 % C, износоустойчива
Mn-бронза: 95 % Cu + 5 % Mn

O_2; $H_2(t)$; Al; H_2SO_4; кат. восст. (H_2O); N_2O_4; > 110°

0 (d^7)

(структура: OC—Mn—Mn—CO, Mn—Mn 2.92, Mn—C 1.79)

$[Mn(CO)_5]_2$, крист., золотисто-желт., т. пл. 154 (p), возг. 50/10^{-2}, р. в орг. р-рителях, перегоняется с паром H_2O, мол. – – кластер, $\mu = 0.98$
$Mn_4(CO)_{16}$
$MnTc(CO)_{14}$ [17]

CO + AlR_3; Г$_2$; N_2O_4; t

$[Mn(CO)_5X]$, крист., диамагн., X = Г (бц., летучесть Cl < Br < I, $\mu \approx 3.2$), NO_3 (св.-желт., р. в H_2O), NCS (золотисто-желт.), Mn—C 1.8–1.9
–CO ↓↑ CO
$[Mn(CO)_4X]_2$, X = R, Г, NO_3, мол. – 2 окт. с общ. ребром $[X_2]$, Mn—C 1.87, Mn—Mn 3.74
$Mn(CO)_4X \cdot Py$

$[Mn(CO)_6]^+[AlCl_4]^-$, хор. р. в H_2O
$[Mn(CO)_4(PR_3)_2]^+X^-$, X = $AlCl_4$, PF_6 [3]

CO + Mg(–C); Na; RMgГ

$H_2(t, p)$; M/Hg (Thf); AlR_3 (Thf)

$HMn(CO)_5$, ж., бц., т. пл. –25, уст. при 25°, сл. к., $K = 10^{-2}$, окт. мол., Mn—H 1.4, Mn—C 1.83
$M[Mn(CO)_5]$, M = M^I, $[GeBr_3]^+$, $[SnCl_3]^+$, $[R_3Sn]$, диамагн., $\Sigma e = 18$, анион – триг. бипир., Mn—Mn 2.48 (Ge), 2.73 (Sn)
$HMn_3(CO)_{10}(BH_3)_2$
$H_3Mn_3(CO)_{12}$, [1]

Ph_3PAu—$Mn(CO)_5$, Au—Mn 2.52
Ph_3PAuCu—$Mn(CO)_5$, Cu—Mn 2.56
$(CO)_4Fe[Mn(CO)_5]_2$, гр. [Mn—Fe—Mn] линейна, Fe—Mn 2.8
$(CO)_4Co$—$Mn(CO)_5$

Na ↓

$Na_3Mn(CO)_4$, крист., желт., разл. 320°

$Mn^{2+}[Mn_7(Thf)_6(CO)_{12}]_2$, в анионе – цикл $[Mn_6]$ с ат. Mn в центре [36]

$Mn_2(CO)_8(PEt_3)_2$, мол. – стр. аналог $Mn_2(CO)_{10}$, Mn—Mn 2.91, PR_3 — акс.
$Mn_2(CO)_7(MeCN)_3$ [2]
$Mn(CO)_n(\dot{:}NO)(PPh_3)_{4-n}$, n = 2, 3; мол. – триг. бипир.
$[(OC:)_4Mn(\dot{:}NO)]$, крист., красн., т. пл. –1, диамагн.*
$[(OC:)Mn(\dot{:}NO)_3]$, крист., зел., т. пл. 27, разл. на возд., диамагн., $\Sigma e = 18$, мол. – тетраэдр, Mn—N 1.72, Mn—C 1.95, N=O 1.17 [2]
$(OC:)_7Mn_2(\dot{:}NO)_2$, крист., красн., разл. 140
$K_3[Mn(CO)_3(CN)_3]$

$[Mn(PPh_3)_5]_2$, крист., бц., летучи, р. в орг. р-рителях, разл. щ.

$M_5[Mn(CN)_6]$, крист., бц.

Mn_7C_3, [18]
+ $H_2O \longrightarrow H_2 + CH_4 + C_nH_{2n} + \ldots$
$Mn_{23}C_6$, **Mn_3C** (т. пл. 1520)
Mn_4N, **Mn_2N**, **Mn_3N_2**
Mn_2P, **MnP**, **Li_7MnN_4**
MnSi

NaC_5H_5

$MnO_{1.0-1.13}$, "закись", крист., серо-зел., т. пл. 1780, $\Delta H = -384$, р. в к., распл. KCl, полупроводник, стр. тип NaCl, Mn—O 2.22, "манганозит"

MnC_2O_4 — t (–CO–CO_2)

$Mn(OH)_2$↓, бел., стехиометрич. состава, $K_{осн.2} = 10^{-4}$, $K_{к.1} = 10^{-19}$, ПР = 10^{-13}, р. в присутствии NH_4^+; стр. тип CdI_2, Mn—O 2.30, "пирохроит"

MnO_2 — H_2SO_4(–O_2); HCl(–Cl_2)

MOH (pH~9); MOH (конц.); H_2O (N_2)

Манганаты (II) [24]
$M_4[Mn(OH)_6]$, M = Na, $M^{II}/2$
$Na_2Mn(OH)_4$, крист., красн.
$Na_{14}Mn_2O_9$, стр. – тетраэдры и триг. бипир., Mn—O 2.08–2.11
$M_2Mn_2O_3$; **$BaMnO_2$**

$M^I[Mn(ClO_4)_3]$; **$[NO_2][Mn(ClO_4)_3]$** [19]

$Mn(ClO_4)_2$, $\xleftarrow{>60°}$ · **2 H_2O**, · **6 H_2O** = $[Mn(H_2O)_6](ClO_4)_2$, Mn—O ~ 2.18 [23]
$MnSO_4$, крист., бц., т. пл. 700, разл. 650, [21] · ***n* H_2O**, n = 7 ("маллардит"), 6, 5, 4 ("илезит"), 3, 2, 1 ("ссмикит"), роз.
· $(NH_4)_2SO_4$ · **6 H_2O**, соль Туттона, красн.; · **K_2SO_4 · 4 H_2O**
$MnSO_3$ · *n* H_2O, n = 1, 3 [21]
MnS_2O_6 · 6 H_2O, р. в H_2O; **$MnSeO_3$ · 2 H_2O**; **$MnSeO_4$ · *n* H_2O**, n = 2, 5
$Mn(SO_3F)_2$
$Mn(NO_3)_2$, · ***n* H_2O**, n = 6 (т. пл. 26), 3 ($\xrightarrow{t}$ MnO + NO_2)
$Mn(H_2PO_3)_2$ [12]; **$NaMn(H_2PO_3)_3$ · H_2O**; **$MnHPO_2$ · 3.6 H_2O**; **$Cs_2Mn(PO_3)_4$** [12]
$MnHPO_4$ · 3 H_2O, мало р. в H_2O; **$Mn(H_2PO_4)_2$ · 2 H_2O**, роз., р. в H_2O
$Mn_3(PO_4)_2$ · *n* H_2O, n = 4, 7; **$NaMnPO_4$**, "натрофилит" [12]
$Mn_5(HPO_4)_2(PO_4)_2$ · 4 H_2O

NH_4MnPO_4 · H_2O↓ $\xrightarrow{t}$ **$Mn_2P_2O_7$**, т. пл. 1196
$Mn_5(PO_4)_2(OH)_4$ [12]; **$Mn_3(AsO_3)_2$**↓, "армантит"

$MnCO_3$↓, порошок, бел., $\xrightarrow{>100°}$ MnO + CO_2
ПР = 10^{-10}, "родохрозит" (малиновый шпат), стр. аналог $CaCO_3$
$Mn(HCOO)_2$ · 2 H_2O; **$Mn(CH_3COO)_2$**; · ***n* H_2O**, n = 2 и 4, содержат мол. $[Mn_3(OAc)_6(H_2O)_4]$ [20]; **MnC_2O_4**↓, · ***n* H_2O**, n = 2, 3
$Mn_2[SiO_4]$, "тефроит"; **$MnSiO_3$**, "родонит" (пироксен)
$Mn[SiF_6]$ · 6 H_2O, оч. хор. р. в H_2O

$Mn(OH)Cl$; **$Mn_2(OH)_3Cl$**, "кемпиит"

$[Ph_4As]_2[Mn(NO_3)_4]$ [13]
$[NO][Mn(NO_3)_3]$, (= "$Mn(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$") крист., желт.
$Ba_2[Mn(AsO_4)_2]$, анион – окт., Mn—O 2.11–2.18 и 2.56 [13]

$K_2[Mn(C_2O_4)_2]$ · 2 H_2O, в стр. – окт. $[MnO_4(H_2O)_2]$, Mn—O 2.15–2.25 [5]

Mn_3O_4 — NH_4F (Ar, 720°) →

[22]	стр. тип	т. пл.	т. к.	ΔH	· ***n* H_2O**, n =
MnF_2, крист., роз.	рутила	930	1640	–847	**4**
$MnCl_2$, роз., гигр., "скачкит"	$CdCl_2$	650	1231	–481	**2** (= $[MnCl_{4/2}(H_2O)_2]$, Mn—Cl 2.5, Mn—O 2.15); **4** (= $[MnCl_2(H_2O)_4]$, окт., т. пл. 58)
$MnBr_2$, крист., роз.	CdI_2	698	—	–377	**4**, т. пл. 64
MnI_2, крист., роз.	CdI_2	638	—	–306	**4**
В г. – линейные мол., Mn—F 1.81					

$MnГ_2 \cdot PR_3$, (Г = Cl–I)

KMnF$_3$
M_2MnF_4, крист., желто-зел., анион – тетраэдр (sp^3)
$NaMnCl_3$; **M_2MnCl_4**
$Rb_3Mn_2Cl_7$
Na_6MnCl_8; **$Na_2Mn_3Cl_8$**
MMn_4Cl_9; **K_4MnCl_6** ("хлороманганокалит"), все комплексы – окт., Mn—Cl 2.48–2.59 [4]
Cs_3MnBr_5; **Rb_2MnBr_4** [9]

2.5+ **Mn_2F_5**

2.87+ **$Mn_8O_{10}Cl_3$**, оч. уст. (ср. $MnCl_3$) [27]

O_2(680°)

$Mn(CN)_2$↓

KCN →

$Mn(NCS)_2$, крист., желт., · **4 H_2O**, зел.. (!), в р-ре – $[Mn(NCS)]^+$
MnS · *x* H_2O↓, аморфный, телесного цв., ПР = 10^{-15}, р. в HCl;
+ O_2 ⟶ $MnO_2 \cdot nH_2O$ + S (медл.)
↓ –H_2O (время, t)
MnS, крист., зел., т. пл. 1615, $\Delta H = -205$, стр. тип NaCl, "марганцевый блеск" ("алабандин"), β-, красн., α-, стр. тип вюртцита
↑ 300°
MnS_2, "марганцевый колчедан" ("гауерит"), крист., черн., куб., стр. тип пирита
MnSe, **$MnSe_2$**, **$MnTe_2$**, стр. тип пирита

$K_4[Mn(CN)_6]$ · 3 H_2O, крист., син., единственный низкоспиновый комплекс Mn^{II} (d^2sp^3, 1 неспаренный эл.)
$M_3[Mn(CN)_5(NO)]$ · *n* H_2O [25]
$M_4[Mn(NCS)_6]$

Ba_2MnS_3, в стр. – цепи окт.

$Mn(C_5H_5)_2$, дициклопентадиенилмарганец, т. пл. 173, крист., кор., окисляется возд., парамагн., стр. аналог ферроцена

H_2(> 1200°)

Mn_3O_4 = $Mn_2^{III}[Mn^{II}O_4]$, крист., черно-кор., т. пл. 1705, $\Delta H = -1385$, "гаусманит", стр. близка шпинели
$(Mn^{IV},Si)Mn_2^{II}O_4$, "браунит"

O_2(> 500°); 940°; H_2(230°)

Mn_2O_3, "окись", крист., бур., $\Delta H = -959$, в куб. стр. – окт. $[MnO_6]$
$(Mn,Fe)_2O_3$, "биксбиит"

M_2O; 250°, вак.

MnO(OH), "манганит", "гроутит"
↑ 100°
$Mn_2O_3 \cdot xH_2O$↓, бур.

возд. (OH^-) (мгнов.)

Манганаты (III) [15]
$Ca_3[Mn(OH)_6]_2$
$Na_5[MnO_4]$; **$K_6Mn_2O_6$**
$Na_4Mn_2O_5$; **$MMnO_2$**, M = Zn/2 ("гетеролокит"), Ca/2 ("марколит"), красн., анионы – тетраэдры или окт.
Mn—O 1.86–1.95

$Mn(OAc)_2$ — H_2SO_4 (80 %)

$Mn(OH)SO_4$ · 2 H_2O [26]
$MnO(SO_3Cl)$, бц.
$Mn_2(SO_4)_3$, порошок, зел., аморфн., разл. 300
↑ t
· **H_2SO_4 · 4 H_2O**, крист., красн.
· **Cs_2SO_4 · 24 H_2O**, квасцы, красн.
$Mn(SO_3F)_3$, зел. [34]
$MnPO_4$ · H_2O; **$MnHP_2O_7$** [34]
$Mn_2(C_2O_4)_3$ · 2 H_2O
$[Mn_3O_2(AcO)_5(AcOH)_{1.5}]$ [34]
$[Mn_3O(AcO)_6(AcOH)_2(H_2O)](OAc)$

Mn_2O_7 — H_2SO_4(–O_2) (конц., t)

$K_2[Mn(SO_3F)_5]$, кор.

$M_3[Mn(C_2O_4)_3]$ [28]

F_2 (250°); XeF_2

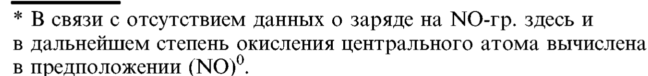
MnF_3, крист., красн., $\Delta H = -996$, $\xrightarrow{600°}$ MnF_2 + F_2, в стр. – слои окт.;
· **2 H_2O**;
+ H_2O ⟶ MnO_2 + + Mn^{2+} + HF
$MnCl_3$, крист., кор., разл. –40 (⟶ $MnCl_2$), р. в абс. сп.
· **Dipy**, красн., полимер из окт. $[MnN_2Cl_2Cl_{2/2}]$, Mn—Cl 2.25 и 2.50 [28]

$MMnF_4$ · H_2O
M_2MnF_5 · H_2O
M_3MnF_6, M = K–Cs, $M^{II}/2$, красн. крист., анионы – окт., Mn—F 1.82–2.15
$NaMn_3F_{10}$
$M_2[MnCl_5]$, крист., красн.
M_3MnCl_6,
$Rb[MnCl_4(H_2O)_2]$ [28]

F_2 (500°)

$M_3[Mn(CN)_6]$, крист., кор.; · **6 H_2O**, крист., красн., единственный низкоспиновый окт. комплекс Mn^{III} (d^2sp^3, 2 неспаренных эл.), изостр. $M_3[Fe(CN)_6]$ [10]

$K_2[Mn(CN)_5(H_2O)]$ · **KCN** (?), диамагн. [6]



* В связи с отсутствием данных о заряде на NO-гр. здесь и в дальнейшем степень окисления центрального атома вычислена в предположении $(NO)^0$.

4 + (d^3) | 5 + (d^2) | 6 + (d^1) | 7 + (d^0)

MnO_{2-x}, двуокись, крист., черно-сер., ΔH = −519, сильн. окисл., р. в к., β-, "пиролюзит", стр. тип рутила; γ-, "рамсделлит" (= $MnO_{1.93}$); α-, содержит 91% MnO_2

$MnO_2 \cdot x\,H_2O$↓, бур., р. менее гидратов окисей др. степеней окисл. Mn

$LiMn_2O_4$ [15]

Манганаты (IV) ("манганиты")
Li_2MnO_3, парамагн., $\mu_{эфф.}$ = 3.82 [31]
$M^{II}O \cdot n\,MnO_2$, M =
= Ca (n = 4, "рансьерит"; 3/4),
Ba (n = 8, "голландит"),
Zn (n = 3, "халькофанит"),
Pb (n = 3, "цезаролит")

Пероксоманганаты (IV)
$K_3H[Mn(O_2)_3O]$
↑ OH^-
$K_2H_2[Mn(O_2)_3O]$, крист., кор.-черн.

$MMnIO_6$, крист, красн., уст., в стр. – окт.$[MnO_6]$ и $[IO_6]$, Mn—O 1.87
$M_2[Mn(IO_3)_6]$, M = K, H ($\cdot 2H_2O$↓) [14]

$Mn(SO_4)_2$, крист., черн.
$Mn(SO_3F)_4$, красн.-кор.[29]

Манганаты (V)
M_3MnO_4, M = Li–K
Ba/2, крист., зел.,
Mn—O 1.71
$\cdot\,n\,H_2O$, крист., син.,
$M_2^{II}(MnO_4)(OH)$,
$Ba_5(MnO_4)_3(OH)$ [37]
$+H_2O \longrightarrow MnO_2$↓ +
+ MnO_4^{2-}

Манганаты (VI) [8]
M_2MnO_4, M = Na(· 10 H_2O, т. пл. 17), K (разл. > 500),
Ba/2↓, крист., черно-зел., гигр., анион – тетраэдр (d^3s),
Mn—O 1.66–1.71; парамагн.;
$+H_2O \longrightarrow MnO_2$↓ + MnO_4^- (медл.)

Mn_2O_7, марганцевый ангидрид, масло, d = 2.79, зел. (в отраженном свете), красн. (в проходящем), с характ. запахом, т. пл. 5.9, перег. вак., разл. 55, ΔH = −726, взр. 95°, воспл. орг. в-ва, уст. в р-рах CCl_4, фреонов;
в стр. – мол. – 2 тетраэдра с общ. вершиной, Mn—O 1.59 (конц.), 1.77 (мост.), ∠MnOMn 121;
$\cdot$**2 H_2O**, т. пл. −4, уст. к удару > Mn_2O_7,
в стр. – мол. Mn_2O_7 и H_2O [11]

$HMnO_4$, марганцевая к., крист., фиол., разл. 3;
$\cdot$ **2 H_2O**, разл. 20 в р-ре (< 20%); ст. дис. 90%,
$\xrightarrow{> 20\%}$ MnO_2 + O_2↑

Соли "манганила"
$[MnO_3]HSO_4$
MnO_3F, ж., желто-зел., т. пл. −38, разл. 0, оч. сильн. окисл.; μ = 1.5;
мол. – тетраэдр,
Mn—O 1.59, Mn—F 1.72
MnO_3Cl, г., фиол.-зел., взр., т. к. −30 [37]

Перманганаты,
крист., фиол., р. в H_2O Li ⩾ Cs
$LiMnO_4 \cdot 3H_2O$, разл. 190
$NaMnO_4 \cdot H_2O$, разл. 170
$KMnO_4$, разл. 250
$RbMnO_4$, разл. 295
$CsMnO_4$↓, разл. 320
$Ca(MnO_4)_2 \cdot 5H_2O$
$Ba(MnO_4)_2$↓; **$AgMnO_4$**↓,
анион – $[MnO_4]^-$ тетраэдр,
Mn—O 1.63;
$\xrightarrow{t}$ M_2MnO_4 + M_3MnO_4 +
+ MnO_2 + O_2

MnF_4, крист., гол., летучи; ΔH = −1080; $\mu_{эфф.}$ = 3.87, в стр. – ленты окт., Mn—F 1.70–1.87;
$+H_2O \longrightarrow O_2$ (взр.)
$[MnCl_4]$, сущ. в эф. р-ре,
$\longrightarrow MnCl_2 + Cl_2$ [30]

$KMnF_5$, красн.
$K[MnF_5(H_2O)]$, роз.
$K_2[MnF_6]$, желт.; **$M[Mn_2F_9]$**,
M = O_2, XeF, окт. анионы,
Mn—F 1.67–1.93 [32]
$K_2[MnCl_6]$, крист., красн., парамагн., стр. аналог K_2PtCl_6, в окт. Mn—Cl 2.27
$K_2[Mn(CN)_6]$, желт., $\mu_{эфф.}$ = 3.94 [7], разл. на свету
$K_4[Mn(CN)_8]$, крист., красн.

$MnOCl_3$, ж., зел. разл. ~ 0 [37]

MnO_2Cl_2, ж., кор [37]

$MnF_5 \cdot ЭF_5$, [33]
Э = Sb, Pt

3.3+
$[Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4]$ $\cdot$ **2 AcOH · 4 H_2O** [35]

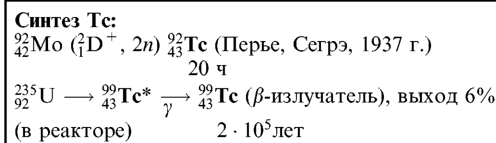
Обозначения на стрелках схемы: 530°; (со взр.); (медл.); $-O_2$; $MnSO_4$; $H_2O_2 + NH_3$; $Mn(NO_3)_2$ (t, $-NO_2$); O_2 (медл.); $M_2O_n(t)$; O_2 + KOH; $NaNO_3$; $KClO_3$ + Na_2CO_3 (спл. в атм. O_2); H_2O; 20% олеум; t ($-O_2$); H_2SO_4 (конц., $-O_2$); H_2O; (pH ≈ 12, охл.); H_2O_2; H_2O_2 (OH^-, охл.); t ($-O_2$ $-MnO_2$); Na_2SO_3 + NaOH (0°); H_2SO_4 (конц.); IF_5 (−KF−IOF_3); [F]; KrF_2; Cl_2; ан. окисл.; H_2SO_4(конц.) + $MnSO_4$; $SO_2(HSO_3Cl)$; BrF_3; HCl (эф.); MnF_2 KrF_2; MnF_3 F_2 (р); Mn BrF_5; MnO_2 HCl (конц.); Mn Э + F_2 (200 бар); NOCl

ТЕХНЕЦИЙ, РЕНИЙ

Ионы Tc и Re в водном р-ре см. с. 11

1+ (d^6) **2+ (d^5)** **3+ (d^4)** **4+ (d^3)**

	4d	5s	5p	5d	э.о.
Tc^0	↓↓↓↓↓	↓↑			1.4
	5d	6s	6p	6d	
Re^0	↓↓↓↓↓	↓↑			1.5


Синтез Tc:
$^{92}_{42}Mo\ (^2_1D^+, 2n)\ ^{92}_{43}$**Tc** (Перье, Сегрэ, 1937 г.)
$^{235}_{92}U \longrightarrow ^{99}_{43}$**Tc*** $\xrightarrow[\gamma]{20\ ч} ^{99}_{43}$**Tc** ($\beta$-излучатель), выход 6%
(в реакторе) $2 \cdot 10^5$ лет

TeO_2 / **ReO_2** [26)]
крист., черн., р. в конц. НГ, HNO_3, H_2O_2
TcO₂: возг. 1000, $\Delta H = -435$, монокл., искаж. стр. рутила
ReO₂: $\xrightarrow{>850^\circ}$ Re + Re_2O_7, $\Delta H = -446$, α-, монокл., стр. близка рутилу; β-, ромб., в стр. – цепи окт. с общ. ребрами, Re—Re 2.61 [4)]

NH_4MO_4 —t (−N_2−H_2O)→ MO_2; Re_2O_7 —H_2 (300°)→ ReO_2

$Re_2O_3 \cdot nH_2O$↓, черн., р. в НГ (t); + $O_2 \longrightarrow HReO_4$

—H_2O (−H_2)→ **$M(OH)_4$**↓, кор.-черн., р. в к. и щ. —(−H_2O)→ MO_2

—NaOH (t)→ **Ренаты (IV) ("рениты")** **Na_2ReO_3; Ca_2ReO_4**; **Ca_3ReO_5**, крист., кор.

$K_4[ReO_2(CN)_4]$, крист., черн., легко окисляются

$M_4[Re_2OCl_{10}]$, крист., желто-зел., парамагн., $[Cl_5Re—O—ReCl_5]^{4-}$ – 2 окт. с общ. вершиной, Re—O 1.86, ∠ReORe 180, (ср. Ru^{IV}!)

3.5+
$[Re_2OCl_3(EtCOO)_2(PPh_3)_2]$ – 2 окт. $[ReO_{2/2}ClCl_{1/2}P]$, Re≡Re 2.51, Re—Cl 2.36 (конц.), 2.40 (мост.), Re—P 2.45, Re—OC 2.11, Re—$O_{мост.}$ 1.91

$Cs_2[Re_2(HPO_4)_4(H_3PO_4)_2]$, Re≡Re 2.24 [37)]

$ReOF_2$ [37)]

$KReO_4$ —K/Hg (H_2O + En), pH ≥ 7→; $KTcO_4$ —K + En + сп.→

$K_2[MH_9]$, крист., бц., уст. при pH ≥ 7
$Na_2[ReH_9]$, разл. 245
$Ba[ReH_9]$, анион – триг. призма с центрированными гранями (d^5sp^3), Re—H 1.68, ∠HReH 94

	Tc	Re
	мет., серебристо-бел., темнеют на возд.	
d	11.5	21.0
т. пл.	~2200	3190
т. к.	~4600	~5900
р. в	HNO_3, ц. в.	H_2SO_4 (t), HNO_3, (H_2O_2 + NH_4OH)
$E^0_{MO_4^-/M_{тв.}}$	+0.47	+0.37
	гексаг. пл. упак.	
a	2.73	2.76
c	4.40	4.46
M—M	2.73	2.76

$(NH_4)_2MCl_6$, NH_4MO_4 —H_2 (−N_2)→ M; $ReCl_5$ —H_2 (300°)→ Re

$H[Re(CO)_5]$, ж., бц., т. пл. 13, р. в орг. р-рителях —t (−H_2)→ M
↑H_2O
$Na[M(CO)_5]$, [20)]
Na
$Na_3Re(CO)_4$, кор. в-во

$MRe(PF_3)_5$
$[H_3Re(PR_3)_2]_2$
$H_4Re_2(\mu\text{-}H)_4(PR_3)_4$
$H_5Re(PR_3)_3$, мол. – додекаэдр, Re—H 1.70, Re—P 2.38 [16, 20)]
$H_7Re(AsR_3)_2$
$[H_8Re(PR_3)_2]_2$
$[H_7Re(PR_3)_2]$

$Hg[ReMn(CO)_{10}]$
$HRe_2Mn(CO)_{14}$

$HRe_3(CO)_{14}$
$H_3Re_3(CO)_{12}$, Re—Re 3.03, Re—H 3.17
$M_2[HRe_3(CO)_{12}]$
$M_2[H_3Re_3(CO)_{10}]$
$M[H_4Re_3(CO)_{10}]$, кластер – тр-к $[Re_3]$, Re=Re 2.82, Re—Re ≈ 3.1 [20)]

$M_2Re_4(CO)_{16}$, красн., Re—Re 2.96–3.02
$M_2[H_2Re_4(CO)_{12}]$; $H_4Re_4(CO)_{13}$, св.-желт., кластер $[Re_4]$ – тетраэдр, Re—Re 3.18, в вершинах – по 3 CO-конц., H-мост. – вдоль ребер тетраэдра [20)]

0 (d^7)

M_2O_7; M_2S_7; KMO_4 —CO (p, t)→

$[Tc(CO)_5]_2$	**$[Re(CO)_5]_2$**
крист., бц., мало. р. в орг. р-рителях, уст. на возд.	
возг. 50/10^{-2}, т. пл. 160 (p)	трудно летуч, т. пл. 177 (p), разл. 250, μ = 1.18
изостр. $[Mn(CO)_5]_2$, M—M 3.02	
Tc—C 1.90(акс.), 2.00(экв.)	2.01
C—O 1.20 (акс.)	1.12 (экв.)

—$[Mn(CO)_5]_2$→ **$(CO)_5Mn—Re(CO)_5$**, крист., желт., Mn—Re 2.96 (также из H[Re(CO)₅] + $Mn(CO)_5Br$)

—Γ_2, XeF_2; ReF_6, N_2O_4→
$[M(CO)_5X]$, X = Г, NO_3 [1)]
$[Re(CO)_6]^+X^-$, X = $[AlCl_4]$, $[ClO_4]$, уст. к гидрол.
$[Re(CO)_3\Gamma]_4$,
$[M(CO)_4\Gamma]_2$,
$[M(CO)_5I]$,
$[Tc_4(CO)_{12}F(OH)_3$, [1)]
$[Re(CO)_3ClPy_2]$ [14)]

$Re_2(CO)_n(PR_3)_{10-n}$
$[Re(CO)_2(NO)(PR_3)_2]$ [19)]

$[Re(PF_3)_5]_2$, крист., бц., т. пл. 182, летучи, р. в орг. р-рителях, разл. щ.
$[Tc(PF_3)_5]_2$, неуст., **$\{Re[P(OR)_3]_5\}_2$** [21)]

—H_3PO_4→ **$[Tc(CO)_4]_2$**, крист., кор.

$Re(PF_3)_5Cl$

$K_6[Re(CN)_6]$, желт.

$K_5[M(CN)_6]$, M = Re, крист., зел. ← KCN + K/Hg, BH_4^- ← KMO_4, K_2MCl_6

$Re(CO)(NO)(PR_3)\Gamma_2$
$Re(NO)_2(PR_3)_2I_2$ [19)]

$K_4[Re(CN)_6] \cdot 3H_2O$, крист., желт.
$M_3[Re(CN)_5(H_2O)]$
$K_3[Re(CN)_5(NO)] \cdot 2H_2O$

$Re(N_2)XL_4$, X = Cl, NH_2, C_5H_5, L = PR_3, CO [2)]

$\{ReCl(N_2)[(R_2P)_2]_2\}^+X^-$

ReS, крист., черн., окисл. возд.
TeS↓, не р. в разб. HCl (ср. MnS !)

$[Tc(C_5H_5)_2]_2$, крист., желт., т. пл. 155

$KReO_4$ —HCl + H_2 (300°, p)→
$ReCl_2 \cdot 4H_2O$, крист., син.; **$\cdot 2HCl \cdot 2H_2O$**, крист., зел.
$[\equiv ReBr_2(PR_3)_2]_2$ [23)]
ReI_2, крист., черн., диамагн. кластер.

M —I_2 (110°)→ ReI_2

2.5+
$M_3[Tc_2Cl_8]$, M = K, NH_4, крист., черн., анион – стр. аналог $[Re_2Cl_8]^{2-}$, Tc—Tc 2.13 (1 неспаренный эл.) [22)]

2.5+
$[Tc_2(CH_3COO)_4]\Gamma$, Г = Cl, Br, Tc=Tc 2.12 [13)]

$Tc_2Cl_4(PR_3)_4$ [40)]

$ReCl_3(NO)^+ \cdot 2H_2O$

$TcCl_4(PR_3)_2$ —Zn + бзл→

$[R_4N]_2[Re\Gamma_5(NO)^+]$, крист., зел., $\mu_{эфф}$ = 2.32 [3)]

$[ReCl(CH_3COO)_2]_2$, крист., оранж., + $O_2 \longrightarrow [Re^VOCl(RCOO)_2]_2$
$[ReCl_2(CH_3COO)(H_2O)]$, кластер (Re≡Re 2.24) из двух пересекающихся окт. $[ReCl_2O_2(OH_2)Re]$
$[Re\Gamma_2(CH_3COO)]_2$ [24)]

—OH^- (N_2)→ $Re_2O_3 \cdot nH_2O$

M —Cl_2 600°→ $ReCl_3$; F₂ (500°) → ReF_4

ReOCl, + $H_2O \longrightarrow H_2$ + Re(II); $\xrightarrow{500^\circ}$ Re + $ReCl_3$ + ReO_3Cl [24)]

↑Sb_2O_3

$Re\Gamma_5$ —t→

$ReCl_3$, крист., темно-фиол., т. пл. 257, т. к. 327, р. в сп., эф., Diox, $\Delta H = -264$, в стр. и г. – кластер $[Re_3Cl_9]$, Re=Re 2.48, $\xrightarrow{450^\circ}$ Re + $ReCl_5$
H_2O↓↑−H_2O
$[Re_3Cl_9(H_2O)_3] \cdot nH_2O$ экстр. эф., **$\cdot 2CH_3COOH$**
$ReBr_3$, крист., красно-кор., $\Delta H = -163$, в стр. – цепи кластеров $[Re_3Br_9]$
ReI_3, черн., в стр. – цепь из кластерных тр-ков $[(Re_3I_3)I_4I_{4/2}]$ [38)]

—PR_3→ $[\equiv ReBr_2(PR_3)_2]_2$; —t→ ReI_2; —O_2 + MBr→

$M_3[Re_3\Gamma_{12}]$, M = Rb, Cs, Г = Cl, Br, анион $[Re_3\Gamma_9]^-$ + 3Г-конц.
$M_2[Re_3\Gamma_{11}]$, M = Cs, $[R_4As]$, Г = Cl, Br, анион аналог Re_3Cl_9, но у 2 ат. Re по 3Г-конц. и у 1 ат. Re – 1Г-конц., 1 ат. Г над центром тр-ка
$M_2[Re_3Cl_{10}]$, анион $[Re_3Cl_9]$ + 2Cl-мост
$M_2[Re_2\Gamma_8]$, Г = Cl, Br, диамагн. кластер – тетраг. пирамида $[Re\Gamma_4Re]$ (d^2sp^2)

Re; Re; Re; 2.24

$[ReF_3(CO)_3]$
$[ReCl_3(PEt_3)]_2$, мол. – кластер из 2-х пересекающихся тетраг. пирамид $[ReCl_3PRe]$, Re—Re 2.22, Re—Cl 2.29 и 2.35 (*транс*- к P), Re—P 2.45

TcC, TcC_2, желт., т. пл. 2655, + $H_2O \longrightarrow C_2H_2 + C_2H_4 + H_2$ + ..., в стр. – ионы $[C{=}C]^{2-}$, C—C 1.34
$ReSi_2$; Re_2P, ReP, ReP_2, ReP_3

Tc_2O_7 —CCl_4 (p, t)→
$TcCl_4$, крист., красн., парамагн., в стр. – линейные цепи окт. с общ. ребрами, Tc—Tc 3.62

—H_2O→ $M(OH)_4$

ReF_6 —H_2 (200°)→; $ReCl_5$ —(70°)→; $HReO_4$ —НГ→

ReF_4, крист., желто-зел., т. пл. 125, т. к. ≈ 735, возг. 300
$ReCl_4$, крист., черно-кор., уст. в атм. N_2, р. в ац., Thf, $\xrightarrow{t}$ $ReCl_3$ + $ReCl_5$; в стр. – цепи из пар окт. (с общ. с гранями), связанных общ. вершинами – $[Re_2Cl_7Cl_{2/2}]$, Re—Re 2.73
$ReBr_4$, крист., темно-красн.
ReI_4, крист., черн.; $\xrightarrow{550^\circ}$ ReI_3 + I_2

$[ReCl_4(PR_3)_3]$

$KReO_4$ —CCl_4 (t); HCl→

K_2MF_6, M = Tc, Re, крист., зел., анион уст. даже при pH > 7
K_2MCl_6, крист., желто-зел., стр. тип. K_2PtCl_6, M—Cl 2.36 [25)]
↓HBr
K_2MBr_6, крист., красн., M—Br 2.50
↓HI
K_2MI_6

←KHF_2

3.25+
$M_2[Re_4Br_{15}]$ = = $M_2[Re_3^{III}Br_9]^0[Re^{IV}Br_6]$ ←t

KBH₄

$K_3[Re(CN)_3(OH)_3]$, крист., гол.
$K_3[Re(CN)_6] \cdot 3H_2O$, крист., зел.
$K_4[M(CN)_7] \cdot H_2O$, желт., диамагн. анион – пентаг. бипир., Re—C ~ 2.0 [17)]

$K_2[Tc(CN)_6]$, крист., красн., гидрол.

Re —S (400°)→

MS_2, крист. или аморфн. порошок, черн.
ReS_2, возг. 1000 с разл., $\Delta H = -295$, стр. тип MoS_2, входит в состав "молибденита", к-р гидрирования р-ции NO⟶N_2O (в отл. от Pt и Pd не отравляется S)

$ReSe_2$, искаж. стр. тип $CdCl_2$, Re—Se 2.38–2.45 (3 связи) и 2.60–2.66 (3 связи), Re—Re 2.65–2.93

← t (−S) M_2S_7

5+ (d^2)

Re_2O_5 (?), крист., гол., разл. 200; + $H_2O \longrightarrow ReO_2\downarrow + HReO_4$

Re (t)

кат. восст. — $MReO_4$

$MReO_4$ + MOH (t)

Ренаты (V) ("гипоренаты")
$NaReO_3$, мета-, крист., св.-желт.
$M_4Re_2O_7$, пиро-, M_3ReO_4, орто-,
+ $H_2O \longrightarrow Re(OH)_4\downarrow + MReO_4$

ReO_2F [37]

$[MO_2Py_4]X \cdot 2H_2O$
X = Cl, ClO_4 [28]
$ReO_2(OR) \cdot PR_3$

$[R_4N][ReBr_4O(H_2O)]$, Re=O 1.71, Re—OH_2 2.32, Re—Br 2.51

$(NH_4)_2[TcOCl_5]$

$TcOCl_3$, крист., кор., возг. 900, изостр. β-$MoOCl_3$
$TcOBr_3$, крист., кор., возг. 400, изостр. $NbOCl_3$ (α-$MoOCl_3$)

$ReOF_3$, крист., черн., нелетучи
$ReOCl_3$
$[ReOCl(RCOO)_2]_2$, крист., пурп.
$[ReOCl_3(PPh_3)_2]$-*транс*, Re≡O 1.60, Re—Cl 2.42 (*цис*- к O), 2.47 (*транс*-)
$ReOX_3Dipy$, X = Cl (зел. и фиол.), Br (зел.), ClO_4 (син.) [15]

PR_3(MeCN)

$K[ReO\Gamma_4]$, Γ = Cl, I, SCN, анион – тетраг. пирамида с O в вершине, Re≡O 1.72
$M_2[ReOCl_5]$, M = NH_4, K–Cs, крист., желто-зел., анион – окт., Re=O 2.09, Re—Cl 2.3–2.4, $\mu_{эфф}$ = 0.4 [5]

$[Re_2O(OMe)_8]_2$, крист., черн. [41] ← ан. окисл. + MeOH — Re

TcF_5, т. пл. 50

	т. пл.	т. к.
ReF_5, крист., желто-зел., стр. тип CrF_5, $\xrightarrow{t} MF_4 + MF_6$	48	221
$ReCl_5$, крист., кор., р. в CCl_4;	260 возг. 150	360

$\xrightarrow{190°} ReCl_3 + Cl_2$; стр тип UCl_5, Re—Cl 2.25 (конц.), 2.47 (мост.)
$ReBr_5$, крист., сине-зел.; $\xrightarrow{t} ReBr_3 + Br_2$;
$M\Gamma_5 + H_2O \underset{H\Gamma}{\rightleftarrows} M^{IV} + MO_4^-$

$[Re(OMe)_5]_2$

Re — Cl_2 (500°); Br_2 (650°, N_2)

Re_2O_7 — N_2H_4 + KCN; N_2H_4 + HΓ + PR_3

$[N{\equiv}ReF_2(PR_3)_2]$, к. ч. Re 5, Re—N 1.60, Re—F 2.38 (экв.), Re—P (акс.) 2.45
$[N{\equiv}ReCl_2(PR_3)_3]$, окт., Re—N 1.79, Re—Cl 2.56 (*транс*- к N), 2.45, Re—P (акс.) 2.46

$K_3[MO_2(CN)_4]$, *транс*-, крист., оранж., диамагн. (d^2!), анион – окт. (d^2sp^3) [6, 17]
$M_2[ReO(OH)(CN)_4]$, крист., фиол. [7]

$K_2[TcO(CN)_5] \cdot 4H_2O$ – желт. [17]

$K_3[Re(CN)_8] \cdot H_2O$, крист., кор., диамагн., анион – додекаэдр (d^4sp^3) [8]
$K_2[N{\equiv}Re(—NC\text{-}i)_4] \cdot H_2O$, крист., роз., в стр – цепи тетраг. пирамид $[Re(NC)_4N_{2/2}]$, Re≡N 1.53, Re—NC 2.44, C—N 1.36 (в $[CN]^-$ 1.16) ∠ReNC 136 (в MCN ≈ 180)

KCN + O_2 + H_2O — K_2ReCl_6

$Cs[Re(NCS)_6]$

6+ (d^1)

TcO_3 | **ReO_3** [26]
крист., красн., с мет. блеском (зел. в тонких слоях), р. в конц. щ., т. пл. 160, ΔH = −602, $\xrightarrow{>400°} ReO_2 + Re_2O_7$; + NaOH ⟶ ReO_2 + $NaReO_4$, в стр. – каркас окт., Re—O 1.87

$ReO_3 \cdot En$ = $[Re^VO_2En_2][Re^{VII}O_4]$

H_2O (t) ↓

5.85+,
$H_{0.15}ReO_3$↓, крист., золотистые, р. в HNO_3, проводник; $\xrightarrow{t} H_2O + ReO_{3-x}$ [26]

$BaTcO_4$, технат (VI)
Ренаты (VI)
Li_4ReO_5, Li_6ReO_6, M_2ReO_4, M = Na, K, Ba/2↓, крист., зел.; + $H_2O \longrightarrow Re(OH)_4\downarrow + MReO_4$

ReO_2 — MOH + MNO_3

ReΓ$_5$

$[ReO_2(RCOO)_2]_2$
ReO_2F_2 (?), крист., бц., т. пл. 156

$TcOF_4$, т. пл. 134, мол. – циклич. тример $[TcOF_3F_{2/2}]_3$-*цис*, Tc=O 1.66, Tc—F ≈ 1.8
$TcOCl_4$, т. пл. ~ 35, $\xrightarrow{>-78°} Cl_2 + TcOCl_3$

	т. пл.	т. к.
$ReOF_4$, крист., гол. [27]	108	172
$ReOCl_4$, крист., зел.-кор.	30	228
$ReOBr_4$, крист., син.	разл. > 80	

р. в эф., бзл.;
+ $H_2O \longrightarrow Re(OH)_4\downarrow + HReO_4$;
$\xrightarrow{t}$ Re + $ReO_3\Gamma$ + Γ_2; в стр. – цепи окт. $[ReOF_3F_{2/2}]$-*цис*, Re=O 1.65, Re—F 1.86 (конц.), 1.94 (мост.), в г. – мол., Re=O 1.66, Re—Cl 2.27, ∠OReCl 105

O_2; Bi_2O_3

$M[ReOF_5]$ [29]
M = K–Cs, крист., гол. или зел., р. в эф., ац.
$M_2[ReOCl_6]$, M = Rb, Cs; + $H_2O \longrightarrow M_2[Re^{IV}Cl_6]$ + $MReO_4$

H_2O

$M_2[ReF_8]$, крист., роз., анион – антипризма, Re—F 1.9
$M[ReF_7]$, крист., желт., неуст.

$MTcF_6$
$MReF_6$, M = Na–Cs, крист., бц., парамагн.

M — F_2

TcF_6, золотистые, т. пл. 37, т. к. 55
$TcCl_6$, крист., зел., $\xrightarrow{20°} TcCl_4 + Cl_2$

ReF_6, крист., желт., т. пл. 19, т. к. 48, сильн. фторагент
$ReCl_6$, крист., зел., т. пл. 22, уст. только в г. фазе

оч. реакц., + $H_2O \longrightarrow M(OH)_4 + HMO_4 + H\Gamma$; мол. – окт., Re—F 1.83

$P\Gamma_3$ ($-P\Gamma_5$, 20°)

$ReNCl_3$, крист., черн., нелетучи, $\mu_{эфф}$ = 1.75 [28]

O_2

H_2O ($-H_2$)

$K_2[Re(CN)_8]$, пурп.

ReS_3 ← H_2

7+ (d^0)

$[Re^VO_2][Re^{VII}O_4]$, "синь" ← CO; M

Tc_2O_7 [30] | **Re_2O_7** [26, 30]
крист., желт., летучие, гигр., не окисляют орг. в-ва (ср. Mn_2O_7 !), р. в H_2O, сп., эф., ац., Py

Tc_2O_7: т. пл. 120, т. к. 311, разл. 260, ΔH = −1127, сл. парамагн.

Re_2O_7: т. пл. 301, т. к. 362, разл. 600, ΔH = −1234, бц. $\underset{-80°}{\rightleftarrows}$ желт. $\overset{t}{\rightleftarrows}$ темный; в стр. – слои тетраэдров и окт. с общ. вершинами, Re—O 1.6–2.2; в г. – мол. – 2 тетрадра с общ. вершиной, Re—O 1.70 (конц.), 1.80 (мост.), ∠ReORe 165; · **3 Py**, мол. – окт. и триг. бипир. с общ. вершиной

Re (200°); O_2 (160°); HNO_3

M — O_2 (400°); H_2

ReS_2 (в MoS_2 – "молибдените") — O_2 (окисл. обжиг, $-MoO_3\uparrow$)

H_2O (+Q); 160°

$HTcO_4$, крист., красн., р-р обесцвечивается при разб.

$H_4Re_2O_9$ = $[O_3Re—O—ReO_3(-H_2O)_2]$, крист., бц., в мол. стр. – тетраэдр и окт. с общ. вершиной, Re—O 1.74 (конц.), 2.10 (мост.), ∠ReORe 179
сильн. к., экстр. $C_5H_{11}OH$
$H_2Re_2O_8 \cdot 3$ Diox, т. пл. 110 [31]

M; ReO_2 — HNO_3, ц. в.; H_2O_2 (30 %); M^IO_2 (t)

$HClO_4$; H_2SO_4

Γ_2

H_2O

Пертехнаты
$M[TcO_4]$, крист., бц.

Перренаты [10]
$Li_5[ReO_6]$, анион – окт., Re—O ~ 1.88,
$Ca_5Re_2O_{12}$, в анионе — окт. $[ReO_6]$, Re—O 1.87
$M[ReO_4]$, крист., бц., р. в H_2O < $MTcO_4$

р. в H_2O Li > Na > K ≫ Cs; M = $[Ph_4P]\downarrow$, $[Ph_4As]\downarrow$, Ag↓, $[C_{10}H_{16}N_4H]$ ("нитрон")↓, Cs↓, Ba/2(· 4 H_2O)
KMO_4, т. пл. 540, разл. 1000 | т. пл. 555, т. к. 1370
анионы – тетраэдры, M—O 1.55–1.81

MOH (t) ↓↑ H_2O; CO_2

M_3ReO_5, "мезоперренаты", оранж., гигр., анион – тетраг. пирамида, Re—O 1.75–1.82 [9, 33]

TcO_2 — F_2 (150°)

TcO_3F, ж., желт., т. пл. 18, т. к. 100
TcO_3Cl, ж., бц., т. к. 25, экстр. $CHCl_3$ [11]

O_2

ReO_3X, X = SO_3F, NO_3, RCOO, NR_2, OR [36]

	т. пл.	т. к.	Re—Γ
ReO_3F, крист., желт.	147	164	1.86
ReO_3Cl, ж., бц.	5	132	2.23
ReO_3Br, крист., бц.	40	163	–

мол. – тетраэдр, Re—O 1.70

$Ba_5[ReO_5]_3\Gamma$ [32]
$M_2ReO_3F_3$
$M_2ReO_3Cl_3$, M = K, Cs, $[R_4N]$, крист., бц., анион – окт.
$M[ReO_3Cl_2]$, $M_2[ReO_3N]$

$TcCl_4$ — O_2 (450°)

TcO_2F_3, крист., желт., т. пл. ~ 200, в стр. – цепи *цис*-$[TcO_2F_2F_{2/2}]$, Tc—F 1.83 (конц.), 2.08 (мост), Tc—O 1.65 [39]

Tc_2O_7 — XeF_6 (HF ж.)

$ReO_2(SO_3F)_3$, крист., бц.
$ReO_2(OTeF_5)_3$, мол. – триг. бипир.
ReO_2F_3, крист., желт., т. пл. 90, т. к. 185

Re — $S_2O_6F_2$; $3F_2 + O_2$ (разряд)

$ReOF_5$, крист., бц., т. пл. 41, т. к. 73, ΔH = −1229, мол. – окт., Re—O 1.64, Re—F 1.81 [34]

$[R_4N][ReO_2(OTeF_5)_4]$-*цис* [32]
$M[ReO_2F_4]$

$[ReOF_4]^+X^-$ [18]

t ($-Re_2O_7$)

F_2 (400°, p)

ReF_7, крист., желт., т. пл. 48, т. к. 72, ΔH = −1432, мол. – пентаг. бипир., Re—F 1.83 (экв.), 1.84 (акс.) [18]

$[K_2F]^+X^-$

$[ReF_6]^+X^-$, X = SbF_6, Sb_2F_{11}
$ReF_5(=N\Gamma)$, оранж. [35]

$M[ReOF_6]$, M = [NO], $[NO_2]$, крист., зел.

$M[ReF_8]$, M = K, [NO], $[NO_2]$, крист., желт., анион – антипризма Архимеда (d^3sp^2) [12]

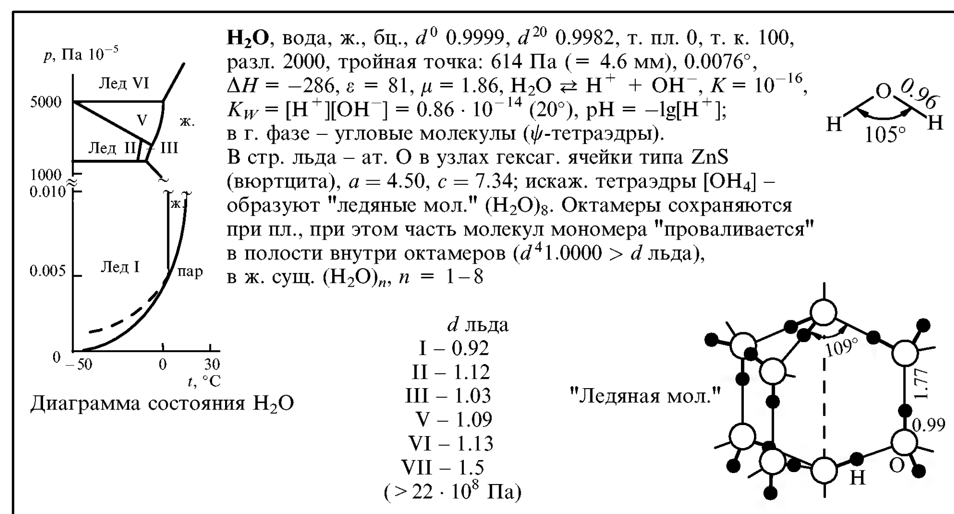
O_2 → **$K_2[Re(CN)_8(OH)]$**

M_2S_7↓, черн., р. в HNO_3 (H_2O_2 + MOH);
Tc_2S_7↓, pH осаждения $Tc_2S_7 > Re_2S_7$; $\xrightarrow{t} MS_2 + S$

$KReO_4$ — H_2S (H^+); H^+

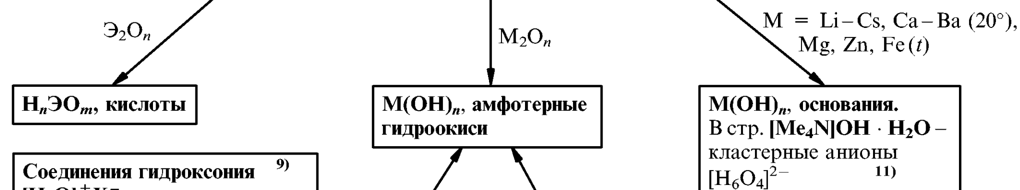
$M[ReO_nS_{4-n}]$, неуст. в р-ре

2– **1–** **1/2–** **1/3–**



H_2O, вода, ж., бц., d^0 0.9999, d^{20} 0.9982, т. пл. 0, т. к. 100, разл. 2000, тройная точка: 614 Па (= 4.6 мм), 0.0076°, $\Delta H = -286$, $\varepsilon = 81$, $\mu = 1.86$, $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$, $K = 10^{-16}$, $K_W = [H^+][OH^-] = 0.86 \cdot 10^{-14}$ (20°), pH = $-\lg[H^+]$; в г. фазе – угловые молекулы (ψ-тетраэдры).
В стр. льда – ат. O в узлах гексаг. ячейки типа ZnS (вюртцита), $a = 4.50$, $c = 7.34$; искаж. тетраэдры $[OH_4]$ – образуют "ледяные мол." $(H_2O)_8$. Октамеры сохраняются при пл., при этом часть молекул мономера "проваливается" в полости внутри октамеров ($d^4$1.0000 > d льда), в ж. сущ. $(H_2O)_n$, $n = 1-8$

d льда
I – 0.92
II – 1.12
III – 1.03
V – 1.09
VI – 1.13
VII – 1.5
(> 22 · 10^8 Па)



$H_nЭO_m$, кислоты

$M(OH)_n$, амфотерные гидроокиси

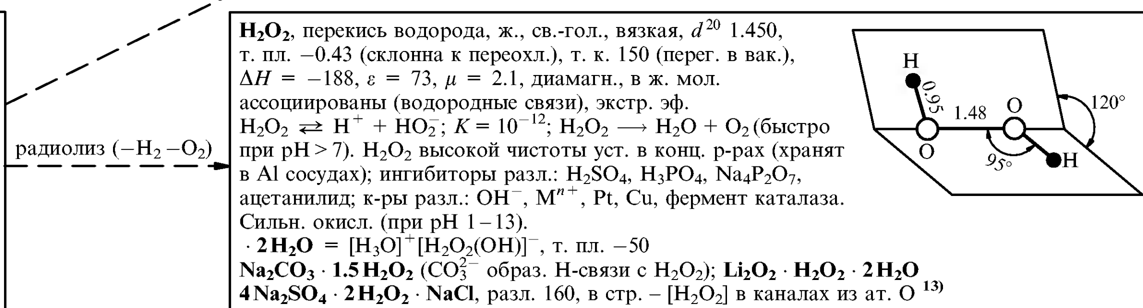
OH^- — M^{n+}; H^+ — $[M(OH)_n]^{(m-n)+}$

$M(OH)_n$, основания. В стр. **$[Me_4N]OH \cdot H_2O$** – кластерные анионы $[H_6O_4]^{2-}$ [11]

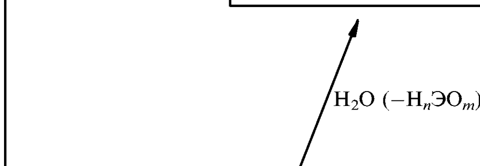
Соединения гидроксония [9]
$[H_3O]^+X^-$, уст. при X = AsF_6, SbF_6 (разл. 193 и 357), PtF_6, BiF_6; катион – ψ-тетраэдр,
$[(H_3O) \cdot nH_2O]^+X^-$,
n = 1 ($[H_5O_2]^+$), 2 ($[H_7O_3]^+$; $[H_{14}O_6]^{2+}$), 3 ($[H_9O_4]^+$ – пирамида $[O(H\cdots OH_2)_3]$, O—H 1.09, O···H 1.32, O···O 2.48–2.62, ∠OOO 111–116); 5 ($[H_{13}O_6]^+$).

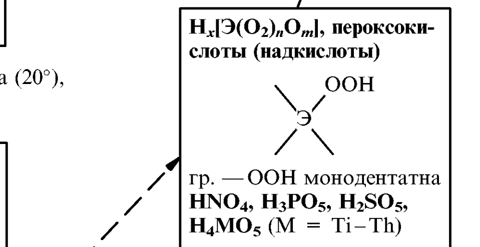
$[R_3O]X$, R = Alk, **соединения алкилоксония, $HX \cdot R_2O$; $HX \cdot ROH$**

радиолиз ($-H_2-O_2$)



H_2O_2, перекись водорода, ж., св.-гол., вязкая, d^{20} 1.450, т. пл. −0.43 (склонна к переохл.), т. к. 150 (перег. в вак.), $\Delta H = -188$, $\varepsilon = 73$, $\mu = 2.1$, диамагн., в ж. мол. ассоциированы (водородные связи), экстр. эф.
$H_2O_2 \rightleftarrows H^+ + HO_2^-$; $K = 10^{-12}$; $H_2O_2 \longrightarrow H_2O + O_2$ (быстро при pH > 7). H_2O_2 высокой чистоты уст. в конц. р-рах (хранят в Al сосудах); ингибиторы разл.: H_2SO_4, H_3PO_4, $Na_4P_2O_7$, ацетанилид; к-ры разл.: OH^-, M^{n+}, Pt, Cu, фермент каталаза. Сильн. окисл. (при pH 1–13).
· **$2H_2O$** = $[H_3O]^+[H_2O_2(OH)]^-$, т. пл. −50
$Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O_2$ (CO_3^{2-} образ. H-связи с H_2O_2); **$Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$**
$4Na_2SO_4 \cdot 2H_2O_2 \cdot NaCl$, разл. 160, в стр. – $[H_2O_2]$ в каналах из ат. O [13]



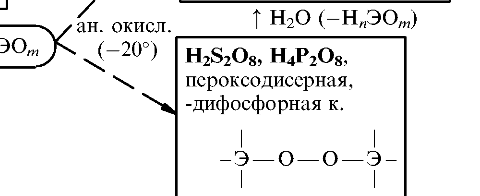


$H_x[Э(O_2)_nO_m]$, пероксокислоты (надкислоты)

гр. —OOH монодентатна
HNO_4, H_3PO_5, H_2SO_5, H_4MO_5 (M = Ti–Th)

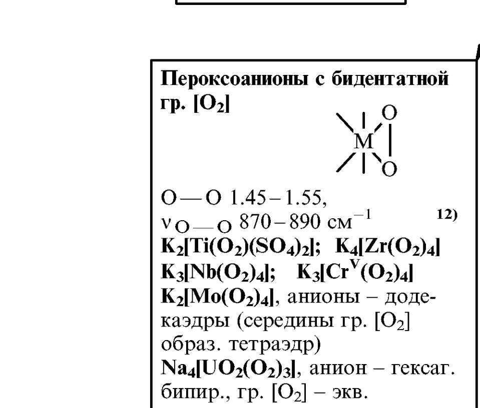
↑ H_2O ($-H_nЭO_m$)

$H_nЭO_m$ — ан. окисл. (−20°)



$H_2S_2O_8$, $H_4P_2O_8$, пероксодисерная, -дифосфорная к.

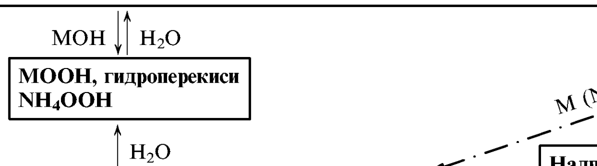
–Э–O–O–Э–



$[MO_m]^{n+}$ + OH^- ⟶ H^+

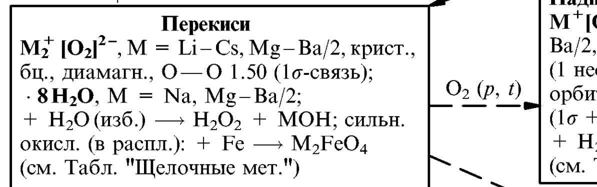
Пероксоанионы с бидентатной гр. $[O_2]$

O—O 1.45–1.55,
ν_{O-O} 870–890 см$^{-1}$ [12]
$K_2[Ti(O_2)(SO_4)_2]$; $K_4[Zr(O_2)_4]$
$K_3[Nb(O_2)_4]$; $K_3[Cr^V(O_2)_4]$
$K_2[Mo(O_2)_4]$, анионы – додекаэдры (середины гр. $[O_2]$ образ. тетраэдр)
$Na_4[UO_2(O_2)_3]$, анион – гексаг. бипир., гр. $[O_2]$ – экв.

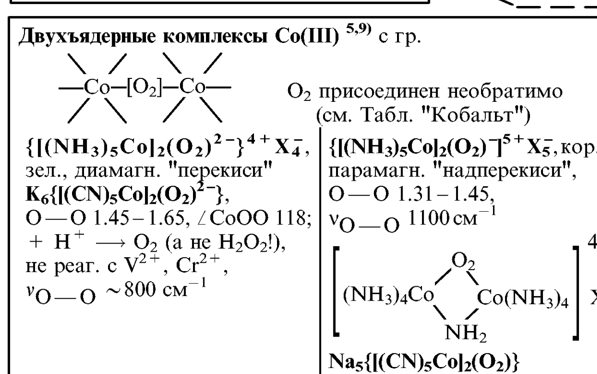


MOOH, гидроперекиси
NH_4OOH

↑ H_2O



Перекиси
$M_2^+[O_2]^{2-}$, M = Li–Cs, Mg–Ba/2, крист., бц., диамагн., O—O 1.50 (1σ-связь);
· **$8H_2O$**, M = Na, Mg–Ba/2;
+ H_2O(изб.) ⟶ H_2O_2 + MOH; сильн. окисл. (в распл.): + Fe ⟶ M_2FeO_4 (см. Табл. "Щелочные мет.")



Двухъядерные комплексы Co(III) [5,9] с гр.

—Co—$[O_2]$—Co—

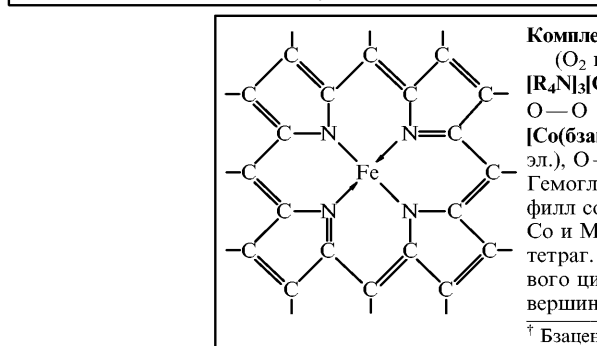
O_2 присоединен необратимо (см. Табл. "Кобальт")

$\{[(NH_3)_5Co]_2(O_2)^{2-}\}^{4+}X_4^-$, зел., диамагн. "перекиси"
$K_6\{[(CN)_5Co]_2(O_2)^{2-}\}$,
O—O 1.45–1.65, ∠CoOO 118;
+ H^+ ⟶ O_2 (а не H_2O_2!), не реаг. с V^{2+}, Cr^{2+},
ν_{O-O} ~800 см$^{-1}$

$\{[(NH_3)_5Co]_2(O_2)^-\}^{5+}X_5^-$, кор., парамагн. "надперекиси",
O—O 1.31–1.45,
ν_{O-O} 1100 см$^{-1}$

$\left[(NH_3)_4Co \langle O_2, NH_2 \rangle Co(NH_3)_4\right]^{4-} X_4^-$

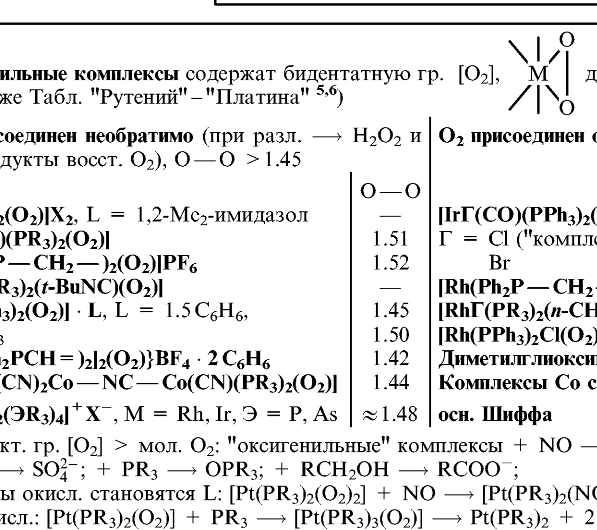
$Na_5\{[(CN)_5Co]_2(O_2)\}$



Комплексы с монодентатной гр. $[O_2]^-$
(O_2 присоединен обратимо)
$[R_4N]_3[Co^{III}(CN)_5(O_2)^-] \cdot 5H_2O$, ∠CoOO 175, O—O 1.13 [3,10]
$[Co(бзацен)Py(O_2)^-]$,† парамагн. (1 неспаренный эл.), O—O 1.26, ∠CoOO 126, ν_{O-O} 1130 см$^{-1}$
Гемоглобин, витамин B_{12} (кобаламин), хлорофилл содержат порфириновый цикл (с ат. Fe, Co и Mg соотв.). В гемоглобине $[FeN_5]$ – тетраг. пирамида, в осн. – 4 ат. N порфиринового цикла, в вершине – N гистидина, к VI вершине обратимо присоединяется O_2

† Бзацен = OC(Ph)CHC(Me)=$NC_2H_4NH_2$

Стр. координационного центра оксигемоглобина (по Полингу)



Оксигенильные комплексы содержат бидентатную гр. $[O_2]$, диамагн., ν_{O-O} 830–860 см$^{-1}$ (см. также Табл. "Рутений"–"Платина" [5,6])

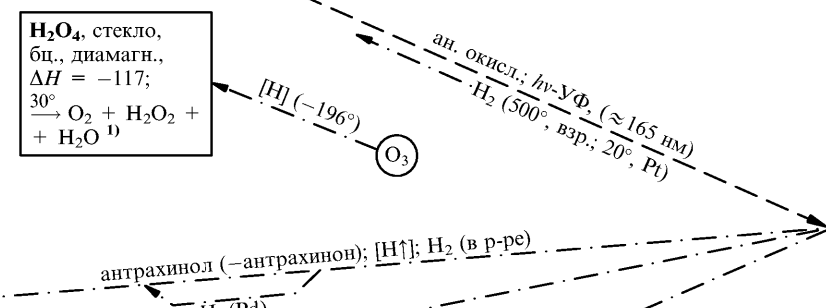
O_2 присоединен необратимо (при разл. ⟶ H_2O_2 и др. продукты восст. O_2), O—O > 1.45

	O—O
$[(CuL_3)_2(O_2)]X_2$, L = 1,2-Me_2-имидазол	—
$[IrI(CO)(PR_3)_2(O_2)]$	1.51
$[Ir(Ph_2P—CH_2—)_2(O_2)]PF_6$	1.52
$[Rh\Gamma(PR_3)_2(t\text{-}BuNC)(O_2)]$	—
$[Pt(PPh_3)_2(O_2)] \cdot L$, L = 1.5 C_6H_6,	1.45
2 $CHCl_3$	1.50
$\{Co[(Ph_2PCH=)_2]_2(O_2)\}BF_4 \cdot 2C_6H_6$	1.42
$[(PR_3)_3(CN)_2Co—NC—Co(CN)(PR_3)_2(O_2)]$	1.44
$[M(O_2)_2(ЭR_3)_4]^+X^-$, M = Rh, Ir, Э = P, As	≈1.48

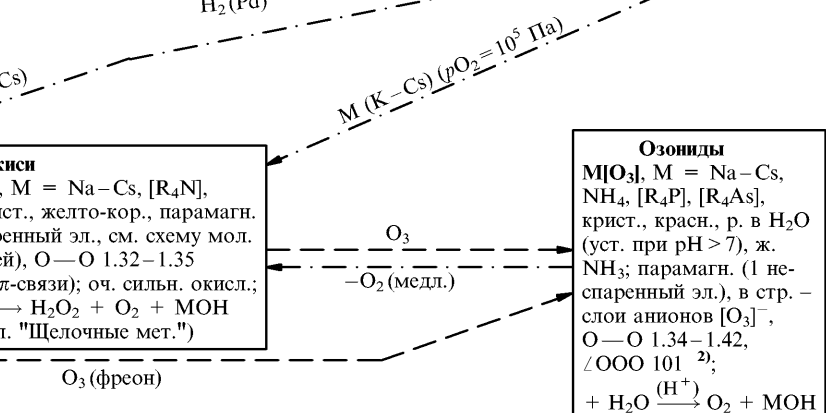
O_2 присоединен обратимо, O—O ⩽ 1.45

	O—O
$[Ir\Gamma(CO)(PPh_3)_2(O_2)]$	
Г = Cl ("комплекс Васка")	1.30
Br	1.36
$[Rh(Ph_2P—CH_2—)_2(O_2)]PF_6$	1.42
$[Rh\Gamma(PR_3)_2(n\text{-}CH_3C_6H_4NC)(O_2)]$	—
$[Rh(PPh_3)_2Cl(O_2)]_2$ (см. Табл. "Родий")	1.44
Диметилглиоксиматы Fe^{II}(Co, Ni) · nO_2	—
Комплексы Co с аминокислотами, осн. Шиффа	

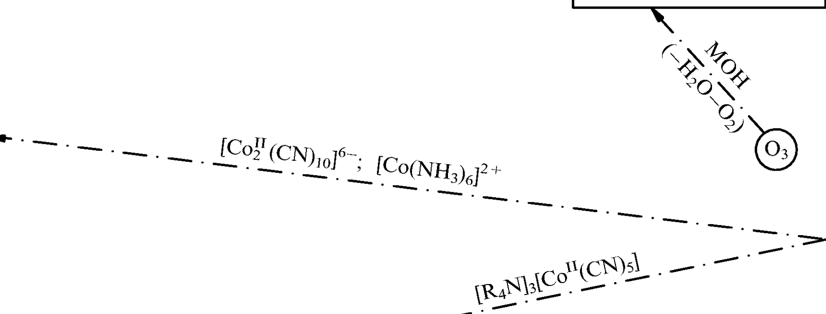
окисл. акт. гр. $[O_2]$ > мол. O_2: "оксигенильные" комплексы + NO ⟶ NO_2^-; + NO_2 ⟶ NO_3^-; + SO_2 ⟶ SO_4^{2-}; + PR_3 ⟶ OPR_3; + RCH_2OH ⟶ $RCOO^-$;
продукты окисл. становятся L: $[Pt(PR_3)_2(O_2)_2]$ + NO ⟶ $[Pt(PR_3)_2(NO_2)_2]$;
к-ры окисл.: $[Pt(PR_3)_2(O_2)]$ + PR_3 ⟶ $[Pt(PR_3)_3(O_2)]$ ⟶ $Pt(PR_3)_2$ + 2 OPR_3



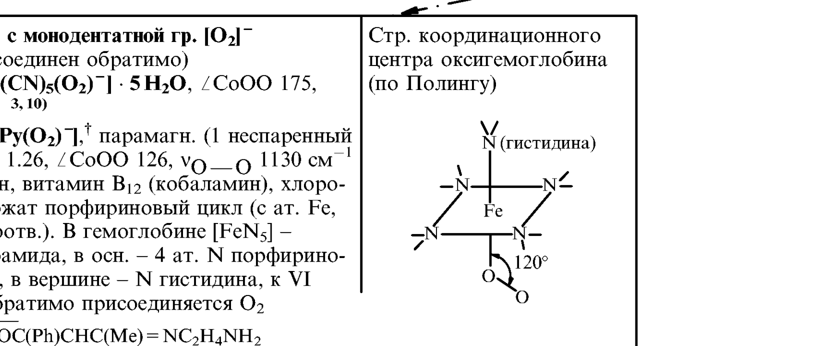
H_2O_4, стекло, бц., диамагн., $\Delta H = -117$;
$\xrightarrow{30°}$ O_2 + H_2O_2 + + H_2O [1]



Надперекиси
$M^+[O_2]^-$, M = Na–Cs, $[R_4N]$, Ba/2, крист., желто-кор., парамагн. (1 неспаренный эл., см. схему мол. орбиталей), O—O 1.32–1.35 (1σ + 0.5π-связи); оч. сильн. окисл.;
+ H_2O ⟶ H_2O_2 + O_2 + MOH (см. Табл. "Щелочные мет.")

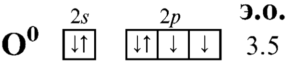


Озониды
$M[O_3]$, M = Na–Cs, NH_4, $[R_4P]$, $[R_4As]$, крист., красн., р. в H_2O (уст. при pH > 7), ж. NH_3; парамагн. (1 неспаренный эл.), в стр. – слои анионов $[O_3]^-$,
O—O 1.34–1.42,
∠OOO 101 [2];
+ $H_2O \xrightarrow{(H^+)}$ O_2 + MOH



КИСЛОРОД

"1/2+" "2/3+" "1+" "2+"



	Число валентных эл.	Число связей	O—O	ν_{O-O}, $см^{-1}$	Число неспаренных эл.
$[O_2]^{2-}$	14	$1\sigma_z$	1.50	880	0
$[O_2]^{-}$	13	$1\sigma_z + 0.5\pi = 1.5$	1.33	1089	1
O_2	12	$1\sigma_z + 1\pi = 2$	1.21	1555	2
$[O_2]^{+}$	11	$1\sigma_z + 1.5\pi = 2.5$	1.13	1825–1864	1

$KClO_3$; $KMnO_4$; KNO_3 —(t)→ O_2; $KClO_3$; $KMnO_4$; KNO_3 —H_2SO_4 (конц.), взр.→ O_3

$HClO_4$; HNO_3 —ан. окисл. (−50°, вак.)→ O_3

O_2, г., бц., $d^0 = 1.429$, т. пл. −219, т. к. −183 (> т. к. N_2), разл. > 2000, $\Delta H_{дис} = +494$; ж., гол.; крист., син., парамагн. (2 неспар. эл.); р. в $H_2O \approx 5\%$(об.), хор. р. в Pt-черни, акт. C; O—O 1.21 ($1\sigma + 1\pi$-связь);
мол. стр., γ-, куб., $a = 6.83$, $O_2 ... O_2$ 3.68
↓ −229°
β-, ромбоэдрическая, $a = 6.19$, $\alpha = 99.1$
↓ −249°
α-, ромб., $a = 5.50$, $b = 3.82$, $c = 3.44$
Реаг. почти со всеми M (t)

O_2 —тихий разряд; $h\nu$ УФ (< 200 нм); радиолиз→ O_3

O_3, озон, [7] г., гол. (при конц ⩾ 15%) с характерным запахом, яд, $d = 2.144$, т. пл. −193 (переохл. ⩾ −250°), т. к. −110; ж., темно-син.; крист., черно-фиол.; $\Delta H = +144$, разл. 250, взр. при ударе. К-ры разл.: NO, Cl_2, Pt, CuO и т. д.
Р. в $H_2O \sim 45\%$ (об.), хор. р. в CCl_4, фреонах (CCl_nF_{4-n});
диамагн., мол. угловая, $\mu = 0.53$, 1.5-кратные связи ($1\sigma + 0.5\pi$) (ср. SO_2!)
При 20° реаг. со всеми M (кроме Pt и Au); орг. в-ва воспл.
(O—O 1.28, угол 117°)

O_2 —PtF_6; $SbF_5 + F_2(h\nu$-УФ); $M + F_2(t, p$, ИК)→ $[O_2]^+X^-$

$[O_2]^+X^-$, $X = [BF_4]$, $[M^{IV}F_6]$ (M = Mn, Ni), $[Э^VF_6]$ (Э = P–Bi, Nb, Ta, Au, Ru, Rh, Pt), $[Э_2F_{11}]$ (Э = Sb, Bi, Nb, Ta), **соли оксигенила**, крист., бц. (окрашены за счет аниона), уст. $[O_2][ЭF_6]$ растет по ряду Э: P (разл −80) ≪ As > > Sb (разл. 13) ≪ Pt (возг. 100);
$H_2O \xrightarrow{t} O_2 + F_2 + ЭF_2$; сильнейшие окисл.;
+ Xe, Rn $\xrightarrow{(20°)}$ $[XeF]^+[ЭF_6]^- + O_2$ (очистка атм. от Xe^*, Rn^*);
$[O_2][PtF_6]$ изостр. KPt^VF_6; парамагн. катион (1 неспаренный эл., см. схему мол. орбиталей), O—O 0.96–1.13 ($1\sigma + 1.5\pi$-связи), ν_{O-O} 1825–1864 [4]

O_2F_2 —$ЭF_5$ (−F_2)→ $[O_2]^+X^-$

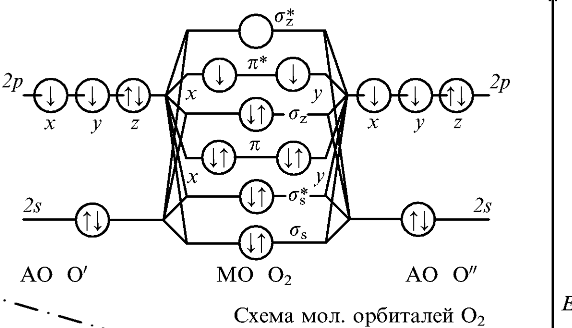


Схема мол. орбиталей O_2

O_2 —F_2 (разряд, вак.)→ (−213°) O_6F_2; (−213°–196°) O_4F_2; (−196°) "O_3F_2"; (−196°) O_2F_2

O_6F_2 (?), крист., красн., разл. −213 (⟶ O_3), взр. [14]

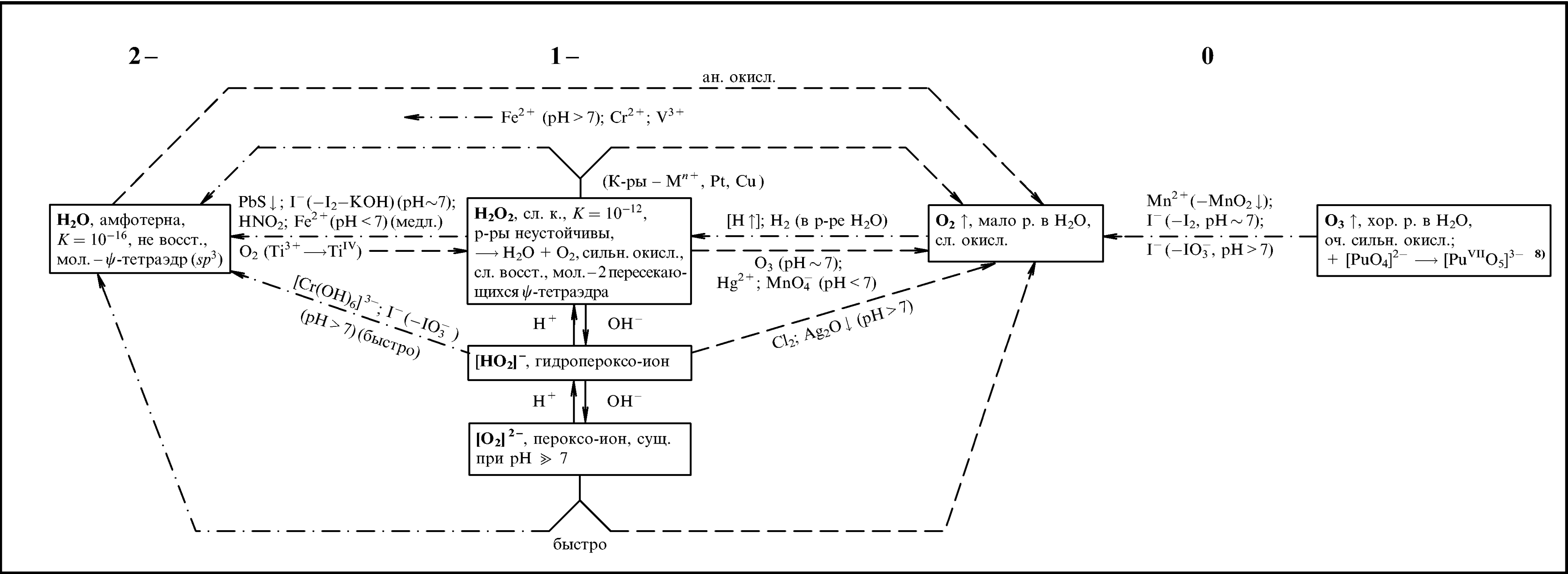
O_4F_2 = F—$(O)_4$—F (?), "фторид оксозона", крист., красно-кор., т. пл. −199, взр. [14]

"O_3F_2" = O_4F_2 + O_2F_2 (?), "фторид озона", ж., красн., т. пл. −189, т. к. ≈ −179 (вак.), разл. −160, $\Delta H = +25$, парамагн. [14]

O_2F_2, крист., оранж., т. пл. −163, т. к. −57, т. разл −100, $\Delta H = +21$, мол. – стр. аналог H_2O_2, O—F 1.58, O—O 1.22 ($\sigma + \pi$ = 2 связи), ∠FOO 110, двугранный ∠87.5, сильнейший окисл. и фторагент [14]

OF_2, г., бц., яд, т.пл. −224, т. к. −145, разл. 200, $\Delta H = +25$, угловая мол., F—O 1.40, ∠ FOF 103, $\mu = 0.30$, сильнейший окисл. и фторагент, р. в H_2O – 6.5%(об.) при 0°, разл. щ.;
+ $H_2O \xrightarrow{t} O_3 + O_2 + HF$ (взр.);
+ $OH^- \longrightarrow H_2O + O_2 + F^-$;
+ HГ ⟶ $Г_2$ + HF + H_2O;
+ Xe ⟶ XeF_2 + $XeOF_2$ [14]

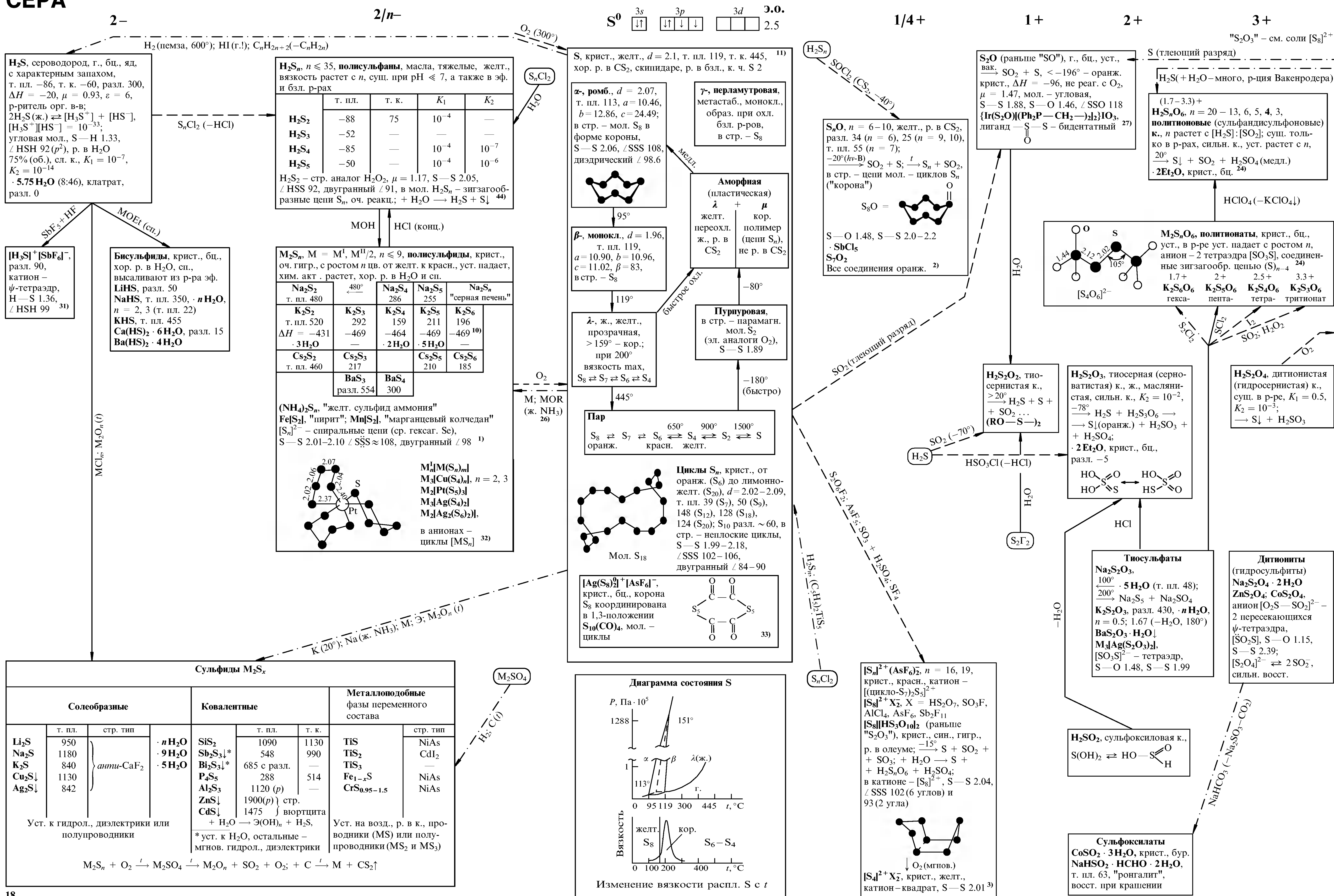
H_2O —$NaOH + F_2 + H_2O$; эл-лиз HF + KF ж ClF_3→ OF_2



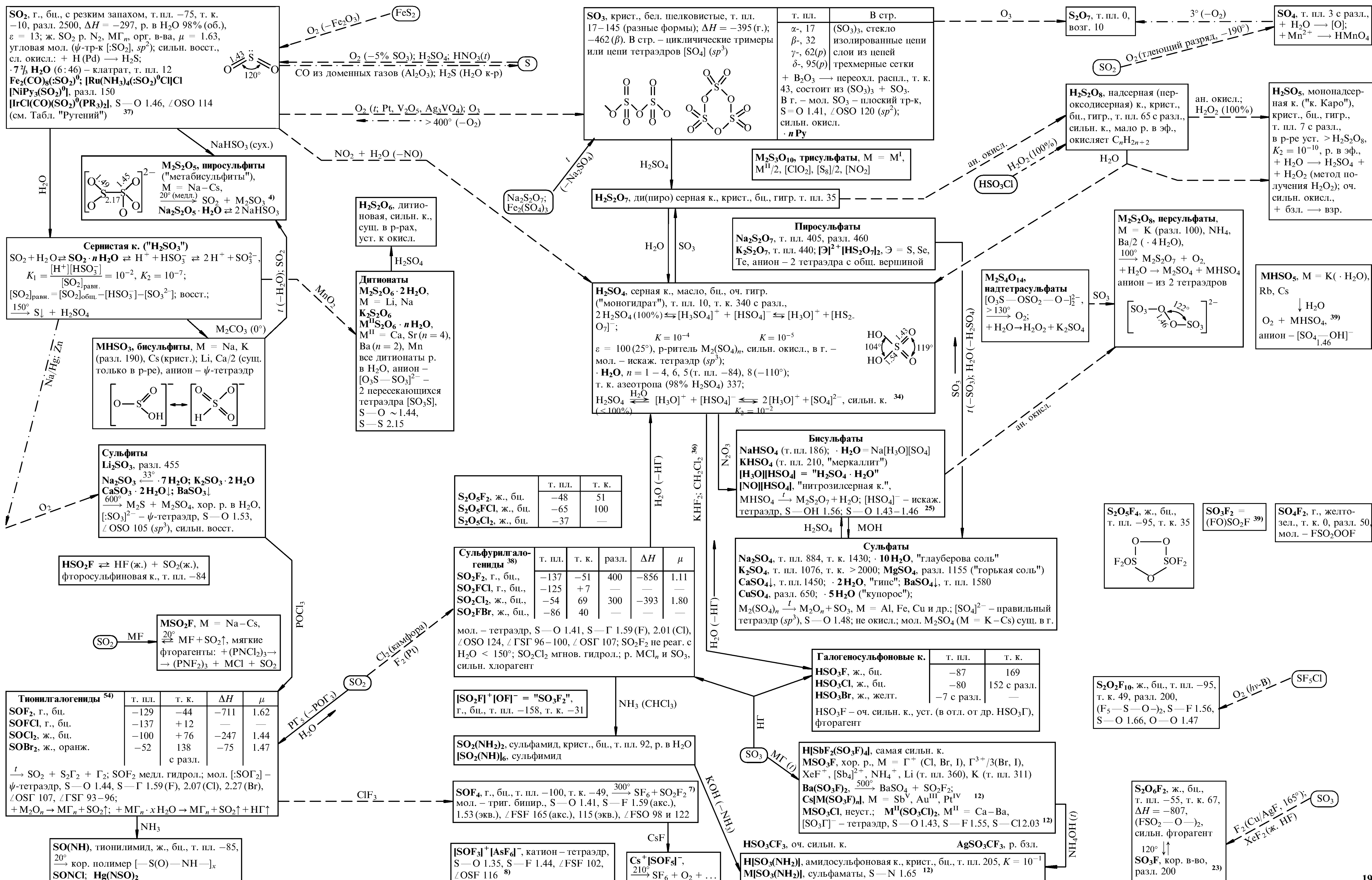
Окислы (типы структур)

Ионные		Молекулярные			Полимерные			Металлоподобные
	т. пл.		т. пл.	т. к.		т. пл.	т. к.	
Li_2O	1570	**Cl_2O_7**	−90	87	**BeO**	2580	4260	**$MnO_{1.0-1.13}$**, т. пл. 1780, полупроводник
K_2O	740	**Mn_2O_7**	5.9	разл.	Тип. вюртцита			**$NbO_{0.94-1.04}$**, с мет. блеском, проводник, искаж. тип NaCl, окт. кластер $[Nb_6]$, Nb—Nb 2.80
стр. тип. *анти*-CaF_2		мол. – 2 тетраэдра с общ. вершиной			**Al_2O_3**,	2072	∼3500	
					тип. корунда (α)			
CaO	2614	**OsO_4**	39.5(α)	130	**TiO_2**	1870	∼3000	**NbO_2**, полупроводник, т. пл. 2080., искаж. стр. рутила
BaO	1923	**XeO_4**	−36	—	тип рутила.			**$W_{18}O_{49}$** – в стр. – слои кластеров $[W_6]$
стр. тип. NaCl		мол. – тетраэдр						
		SeO_3	121	возг.				
		в стр. – циклы $[SeO_3]_4(\alpha)$						
		P_2O_3	24	175				
		в стр. – мол. P_4O_6			Не реаг с H_2O			
$+ H_2O \longrightarrow M(OH)_2$		$+ H_2O \longrightarrow Э_2O_n \cdot x H_2O$						

СЕРА



	т. пл.	стр. тип			т. пл.	т. к.		стр. тип
Li_2S	950	анти-CaF_2	· n H_2O	SiS_2	1090	1130	TiS	NiAs
Na_2S	1180		· 9 H_2O	Sb_2S_3↓*	548	990	TiS_2	CdI_2
K_2S	840		· 5 H_2O	Bi_2S_3↓*	685 с разл.		TiS_3	—
Cu_2S↓	1130			P_4S_5	288	514	$Fe_{1-x}S$	NiAs
Ag_2S↓	842			Al_2S_3	1120 (p)	—	$CrS_{0.95-1.5}$	NiAs
				ZnS↓	1900 (p) стр.			
				CdS↓	1475 вюртцита			


4+
5+
6+
SO_2, г., бц., с резким запахом, т. пл. −75, т. к. −10, разл. 2500, ΔH = −297, р. в H_2O 98% (об.), ε = 13; ж. SO_2 р. N_2, $M\Gamma_n$, орг. в-ва, μ = 1.63, угловая мол. (ψ-тр-к [:SO_2], sp^2); сильн. восст., сл. окисл.: + H (Pd) ⟶ H_2S;
· $7\frac{2}{3}$ H_2O (6 : 46) – клатрат, т. пл. 12
$Fe_2(CO)_8(:SO_2)^0$; $[Ru(NH_3)_4(:SO_2)^0Cl]Cl$
$[NiPy_3(SO_2)^0]$, разл. 150
$[IrCl(CO)(SO_2)^0(PR_3)_2]$, S — O 1.46, ∠OSO 114
(см. Табл. "Рутений") 37)
1.43
120°
O_2 (−Fe_2O_3)
FeS_2
O_2 (−5% SO_3); H_2SO_4; HNO_3(t)
S
CO из доменных газов (Al_2O_3); H_2S (H_2O к-р)
O_2 (t; Pt, V_2O_5, Ag_3VO_4); O_3
> 400° (−O_2)
NO_2 + H_2O (−NO)
$NaHSO_3$ (сух.)
H_2O
$M_2S_2O_5$, пиросульфиты ("метабисульфиты"), M = Na–Cs,
20° (медл.) ⟶ SO_2 + M_2SO_3 4)
$Na_2S_2O_5 \cdot H_2O$ ⇄ 2 $NaHSO_3$
1.49 1.45 2.17
Сернистая к. ("H_2SO_3")
$SO_2 + H_2O \rightleftarrows SO_2 \cdot nH_2O \rightleftarrows H^+ + HSO_3^- \rightleftarrows 2H^+ + SO_3^{2-}$,
$K_1 = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{[SO_2]_{равн.}} = 10^{-2}$, $K_2 = 10^{-7}$;
$[SO_2]_{равн.} = [SO_2]_{общ.} - [HSO_3^-] - [SO_3^{2-}]$; восст.;
150° ⟶ S↓ + H_2SO_4
t (−H_2O); SO_2
MnO_2
M_2CO_3 (0°)
$MHSO_3$, бисульфиты, M = Na, K (разл. 190), Cs (крист.); Li, Ca/2 (сущ. только в р-ре), анион – ψ-тетраэдр
Na/Hg; Zn
O_2
Сульфиты
Li_2SO_3, разл. 455
Na_2SO_3 ⟵33° · 7 H_2O; $K_2SO_3 \cdot 2H_2O$
$CaSO_3 \cdot 2H_2O$↓; $BaSO_3$↓
600° ⟶ M_2S + M_2SO_4, хор. р. в H_2O,
[:SO_3]$^{2-}$ – ψ-тетраэдр, S — O 1.53, ∠OSO 105 (sp^3), сильн. восст.
HSO_2F ⇄ HF (ж.) + SO_2(ж.), фторосульфиновая к., т. пл. −84
POCl$_3$
SO_2 MF
MSO_2F, M = Na–Cs, 20° ⇄ MF + SO_2↑, мягкие фторагенты: + $(PNCl_2)_3$ → → $(PNF_2)_3$ + MCl + SO_2
$H_2S_2O_6$, дитионовая, сильн. к., сущ. в р-рах, уст. к окисл.
H_2SO_4
Дитионаты
$M_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$, M = Li, Na
$K_2S_2O_6$
$M^{II}S_2O_6 \cdot nH_2O$, M^{II} = Ca, Sr (n = 4), Ba (n = 2), Mn
все дитионаты р. в H_2O, анион – $[O_3S—SO_3]^{2-}$ – 2 пересекающихся тетраэдра [SO_3S], S — O ∼1.44, S — S 2.15
SO_3, крист., бел. шелковистые, т. пл. 17–145 (разные формы); ΔH = −395 (г.); −462 (β). В стр. – циклические тримеры или цепи тетраэдров [SO_4] (sp^3)
т. пл. | В стр.
α-, 17 | $(SO_3)_3$, стекло
β-, 32 | изолированные цепи
γ-, 62(p) | слои из цепей
δ-, 95(p) | трехмерные сетки
+ B_2O_3 ⟶ переохл. распл., т. к. 43, состоит из $(SO_3)_3$ + SO_3. В г. – мол. SO_3 – плоский тр-к, S = O 1.41, ∠OSO 120 (sp^2); сильн. окисл.
· n Py
O_3
S_2O_7, т. пл. 0, возг. 10
3° (−O_2)
SO_4, т. пл. 3 с разл., + H_2O ⟶ [O]; + Mn^{2+} ⟶ $HMnO_4$
O_2 (тлеющий разряд, −190°)
SO_2
$H_2S_2O_8$, надсерная (пероксодисерная) к., крист., бц., гигр., т. пл. 65 с разл., сильн. к., мало р. в эф., окисляет C_nH_{2n+2}
ан. окисл.; H_2O_2 (100%)
H_2SO_5, мононадсерная к. ("к. Каро"), крист., бц., гигр., т. пл. 7 с разл., в р-ре уст. > $H_2S_2O_8$, $K_2 = 10^{-10}$, р. в эф., + H_2O ⟶ H_2SO_4 + + H_2O_2 (метод получения H_2O_2); оч. сильн. окисл., + бзл. ⟶ взр.
t (−Na_2SO_4)
$Na_2S_2O_7$; $Fe_2(SO_4)_3$
H_2SO_4
$M_2S_3O_{10}$, трисульфаты, M = M^I, M^{II}/2, [ClO_2], [S_8]/2, [NO_2]
ан. окисл.
H_2O_2 (100%)
HSO_3Cl
H_2O
$H_2S_2O_7$, ди(пиро) серная к., крист., бц., гигр. т. пл. 35
H_2O SO_3
Пиросульфаты
$Na_2S_2O_7$, т. пл. 405, разл. 460
$K_2S_2O_7$, т. пл. 440; $[Э]^{2+}[HS_2O_7]_2$, Э = S, Se, Te, анион – 2 тетраэдра с общ. вершиной
$M_2S_2O_8$, персульфаты, M = K (разл. 100), NH_4, Ba/2 (· 4 H_2O),
100° ⟶ $M_2S_2O_7$ + O_2,
+ H_2O → M_2SO_4 + $MHSO_4$
анион – из 2 тетраэдров
$M_2S_4O_{14}$, надтетрасульфаты
$[O_3S—OSO_2—O—]_2^{2-}$,
> 130° ⟶ O_2;
+ H_2O → H_2O_2 + K_2SO_4
SO_3
1.22 1.46
$MHSO_5$, M = K(· H_2O), Rb, Cs
↓ H_2O
O_2 + $MHSO_4$, 39)
анион – $[SO_4—OH]^-$ 1.46
H_2SO_4, серная к., масло, бц., оч. гигр. ("моногидрат"), т. пл. 10, т. к. 340 с разл.,
2 H_2SO_4 (100%) ⇆ $[H_3SO_4]^+$ + $[HSO_4]^-$ ⇆ $[H_3O]^+$ + $[HS_2O_7]^-$;
K = 10^{-4} K = 10^{-5}
ε = 100 (25°), р-ритель $M_2(SO_4)_n$, сильн. окисл., в г. – мол. – искаж. тетраэдр (sp^3);
· H_2O, n = 1 – 4, 6, 5 (т. пл. −84), 8 (−110°);
т. к. азеотропа (98% H_2SO_4) 337;
H_2SO_4 (< 100%) ⇆H_2O $[H_3O]^+$ + $[HSO_4]^-$ ⇆ 2 $[H_3O]^+$ + $[SO_4]^{2-}$, сильн. к. 34) $K_2 = 10^{-2}$
1.43 104° 119° 1.54
SO_3 t (−SO_3); H_2O (−H_2SO_4)
ан. окисл.
N_2O_3
KHF$_2$; CH_2Cl_2 36)
H_2O (−HГ)
Бисульфаты
$NaHSO_4$ (т. пл. 186); · H_2O = $Na[H_3O][SO_4]$
$KHSO_4$ (т. пл. 210, "меркаллит")
$[H_3O][HSO_4]$ = "$H_2SO_4 \cdot H_2O$"
[NO][HSO_4], "нитрозилсерная к.",
$MHSO_4$ ⟶t $M_2S_2O_7$ + H_2O; $[HSO_4]^-$ – искаж. тетраэдр, S — OH 1.56; S — O 1.43–1.46 25)
H_2SO_4 MOH
Сульфаты
Na_2SO_4, т. пл. 884, т. к. 1430; · 10 H_2O, "глауберова соль"
K_2SO_4, т. пл. 1076, т. к. > 2000; $MgSO_4$, разл. 1155 ("горькая соль")
$CaSO_4$↓, т. пл. 1450; · 2 H_2O, "гипс"; $BaSO_4$↓, т. пл. 1580
$CuSO_4$, разл. 650; · 5 H_2O ("купорос");
$M_2(SO_4)_n$ ⟶t M_2O_n + SO_3, M = Al, Fe, Cu и др.; $[SO_4]^{2-}$ – правильный тетраэдр (sp^3), S — O 1.48; не окисл.; мол. M_2SO_4 (M = K–Cs) сущ. в г.
| т. пл. | т. к.
$S_2O_5F_2$, ж., бц. | −48 | 51
S_2O_5FCl, ж., бц. | −65 | 100
$S_2O_5Cl_2$, ж., бц. | −37 | —
$S_2O_5F_4$, ж., бц., т. пл. −95, т. к. 35
F_2OS SOF_2
SO_3F_2 = (FO)SO_2F 39)
SO_4F_2, г., желто-зел., т. пл. 0, разл. 50, мол. – FSO_2OOF
Сульфурилгалогениды 38) | т. пл. | т. к. | разл. | ΔH | μ
SO_2F_2, г., бц., | −137 | −51 | 400 | −856 | 1.11
SO_2FCl, г., бц., | −125 | +7 | — | — | —
SO_2Cl_2, ж., бц., | −54 | 69 | 300 | −393 | 1.80
SO_2FBr, ж., бц., | −86 | 40 | — | — | —
мол. – тетраэдр, S — O 1.41, S — Г 1.59 (F), 2.01 (Cl), ∠OSO 124, ∠ГSГ 96–100, ∠OSГ 107; SO_2F_2 не реаг. с H_2O < 150°; SO_2Cl_2 мгнов. гидрол.; р. MCl_n и SO_3, сильн. хлорагент
Cl_2 (камфора)
F_2 (Pt)
SO_2
PF_5 (−$POГ_3$)
H_2O
Галогеносульфоновые к. | т. пл. | т. к.
HSO_3F, ж., бц. | −87 | 169
HSO_3Cl, ж., бц. | −80 | 152 с разл.
HSO_3Br, ж., желт. | −7 с разл. | —
HSO_3F – оч. сильн. к., уст. (в отл. от др. $HSO_3Г$), фторагент
H_2O (−HГ)
HГ
$[SO_2F]^+[OF]^-$ = "SO_3F_2", г., бц., т. пл. −158, т. к. −31
NH_3 ($CHCl_3$)
$SO_2(NH_2)_2$, сульфамид, крист., бц., т. пл. 92, р. в H_2O
$[SO_2(NH)]_6$, сульфимид
Тионилгалогениды 54) | т. пл. | т. к. | ΔH | μ
SOF_2, г., бц. | −129 | −44 | −711 | 1.62
$SOFCl$, г., бц. | −137 | +12 | — | —
$SOCl_2$, ж., бц. | −100 | +76 | −247 | 1.44
$SOBr_2$, ж., оранж. | −52 | 138 с разл. | −75 | 1.47
⟶t SO_2 + $S_2Г_2$ + $Г_2$; SOF_2 медл. гидрол.; мол. [:$SOГ_2$] – ψ-тетраэдр, S — O 1.44, S — Г 1.59 (F), 2.07 (Cl), 2.27 (Br), ∠OSГ 107, ∠ГSГ 93–96;
+ M_2O_n → $MГ_n$ + SO_2↑; + $MГ_n \cdot xH_2O$ → $MГ_n$ + SO_2↑ + HГ↑
ClF_3
SOF_4, г., бц., т. пл. −100, т. к. −49, ⟶300° SF_6 + SO_2F_2 7)
мол. – триг. бипир., S — O 1.41, S — F 1.59 (акс.), 1.53 (экв.), ∠FSF 165 (акс.), 115 (экв.), ∠FSO 98 и 122
NH_3
$SO(NH)$, тионилимид, ж., бц., т. пл. −85, ⟶20° кор. полимер [—S(O)—NH—]$_x$
SONCl; $Hg(NSO)_2$
$[SOF_3]^+[AsF_6]^-$, катион – тетраэдр, S — O 1.35, S — F 1.44, ∠FSF 102, ∠OSF 116 8)
CsF
$Cs^+[SOF_5]^-$, ⟶210° SF_6 + O_2 + …
KOH (−NH_3)
SO_3 MГ (t)
$H[SbF_2(SO_3F)_4]$, самая сильн. к.
MSO_3F, хор. р., M = $Г^+$ (Cl, Br, I), $Г^{3+}$/3(Br, I), XeF^+, $[Sb_4]^{2+}$, NH_4^+, Li (т. пл. 360), K (т. пл. 311)
$Ba(SO_3F)_2$, ⟶500° $BaSO_4$ + SO_2F_2;
$Cs[M(SO_3F)_n]$, M = Sb^V, Au^{III}, Pt^{IV} 12)
MSO_3Cl, неуст.; $M^{II}(SO_3Cl)_2$, M^{II} = Ca–Ba,
$[SO_3Г]^-$ – тетраэдр, S — O 1.43, S — F 1.55, S — Cl 2.03 12)
NH_4OH (t)
HSO_3CF_3, оч. сильн. к. $AgSO_3CF_3$, р. бзл.
$H[SO_3(NH_2)]$, амидосульфоновая к., крист., бц., т. пл. 205, K = 10^{-1}
$M[SO_3(NH_2)]$, сульфаматы, S — N 1.65 12)
$S_2O_2F_{10}$, ж., бц., т. пл. −95, т. к. 49, разл. 200, (F_5—S—O—)$_2$, S — F 1.56, S — O 1.66, O — O 1.47
O_2 (hν-B)
SF_5Cl
$S_2O_6F_2$, ж., бц., т. пл. −55, т. к. 67, ΔH = −807, (FSO_2—O—)$_2$, сильн. фторагент
120° ↓↑
SO_3F, кор. в-во, разл. 200 23)
F_2 (Cu/AgF, 165°); XeF_2 (ж. HF)
SO_3

ГАЛОГЕНИДЫ, НИТРИДЫ, ГАЛОГЕНО- И ОКСОНИТРИДЫ СЕРЫ [13]

1/n+ | **1+** | **2+**

$S_n\Gamma_2$, Г = Cl–I, [40] $n \leqslant 100$, **галогеносульфаны**, масла или тв. в-ва, оранж.

H_2(< 0°); H_2S_n / 20° (–S)

Hg(SCN)$_2$ (–CS$_2$)

$S_n(CN)_2$, n = 3 – 8, **циансульфаны**, т. пл. 93 (n = 3), 39 (n = 6), стр. аналоги $S_n\Gamma_2$, S—S 2.12, S—C 1.69, C—N 1.21

$[S_7I]^+AsF_6^-$, крист., оранж., в катионе – цикл S_7 -кресло, аналог S_7O [35]

[I$_2$]AsF$_6$; AgF (вак.); Cl$_2$ (в недостатке); Br$_2$ (изб.); (S)

	т. пл.	т. к.	ΔH	μ
S_2F_2, г., бц. (уст.)	–133	–15	–227	1.45
$S=SF_2$ (неуст.)	–165	–11	—	
S_2Cl_2, ж., бц.,	–80	138	–58	0.92
S_2Br_2, ж., красн., d = 2.63	–40	57/0.2	–17	—
		разл. 90	—	
S_2I_2, крист., кор.	разл. 30	—	—	—

$S_2\Gamma_2$ – стр. аналоги H_2O_2, S—S 1.86 (F), 1.95 (Cl), 1.98 (Br), S—Г 1.60 (F), 2.05 (Cl), 2.24 (Br), ∠ГSS 108 (F, Cl), 105 (Br), двугран. ∠α 93 (F), 85 (Cl, Br); $S_2\Gamma_2$ – сильн. галогенагенты; S_2Cl_2 р. S, I_2, $M\Gamma_n$, орг. в-ва; + $H_2O \longrightarrow H_2S_2O_3$; **$S_2Cl_2 \cdot n AlCl_3$**

20° (медл., –Cl$_2$) / Cl$_2$ (FeCl$_3$)

	т. пл.	т. к.	μ
$(SF_2)_2$, ж., син.	–98	39	1.05
SCl_2, ж., красн.	–125	60 с разл.	–
$S(CF_3)_2$			

[43]

[SN][AsF$_6$] — S →

2+ **$[S_2N]^+[Э\Gamma_6]^-$**, крист., желт., гр. [S—N—S] – линейна, S—N 1.46 [17]

2.67+ **$M^+[S_3N_3]^-$**, M = K – Cs, взр., анион. – 6-член- ный плоский цикл [30]

0.54+ **$S_{11}N_2$**, т. пл. 150 с разл., р. в CS$_2$, (α, β) [14]

CS$_2$ + NH$_4$OH

2.3+ **$[S_6N_4]^{2+}X_2^-$**, X = FeCl$_4$, SO$_3$F, AsF$_6$ [36]

2.5+ **$[S_4N_3]^+X^-$**, X = Cl (крист., желт., разл. 170), Br, I, NO$_3$, SCN, HSO$_4$, катион – плоский 7-член- ный цикл, S—S 2.06, S—N 1.5–1.6

2.75+ **$M^+[S_4N_4]^-$**, уст. < –25°, анион парамагн.

0.28+ **$Na^+[S_7N]^-$**, крист., зел.

Na (–H$_2$)

0.57+ **$[S_7N]^+[HSO_3]^-$**, крист., красн.

(0.31 – 0.4)+ **$(S_7N)_2S_n$**, т. пл. 137 (n = 1), 98 с разл. (n = 2), 97 (n = 3), 16 (n = 5), р. в CS$_2$, уст. к H$_2$O, в мол. — 2 цикла, связаны цепочкой S_n [41]

S_nCl_2(–2HCl); S_5Cl_2(–2HCl)

1.5+ **S_4N_2** (раньше "S_5N_2"), крист., красн., т. пл. 23 (–80° св.-желт.), перег. в вак., не р. в H$_2$O, р. в орг. р-рителях, 100° – взр., μ = 1.74, мол. – "полукресло" [14]

NaR (–RH)

$Na_4^+[S_4N_4]^{4-}$ **$LiAl[S_4N_4]$**

LiAlH$_4$

$M^{II}[S_2N_2H]_2$, M^{II} = Ni, Co, Pt, Pd уст. на возд., не р. в H$_2$O $\mu_{эфф}$ = 1.9 (Co), 0 (Ni) мол. – плоские

HSO$_3$Cl

$[S_3N_2]X$, X = Cl, AsF$_6$, [15] катион – плоский

S$_2$Cl$_2$; НГ / NH$_3$ + SCl$_2$ — (S$_4$N$_4$)

кат. восст. (ThΓ); K + ThΓ

Имиды $S_n(NH)_{8-n}$

0.28+ **S_7NH**, т. пл. 113

0.66+ **$S_6(NH)_2$**, 3 изомера: (1, 3), (1, 4) и (1, 5), S—S 2.05, S—N 1.67 – 1.72 [19]

1.2+ **$S_5(NH)_3$** 2 изомера: (1, 3, 5) и (1, 3, 6)

2+ **$S_4(NH)_4$**

$S_n(NH)_{8-n}$, мол. – 8-членные циклы – "короны" (по 4 ат. в параллельных плоскостях – ср. S_8), крист., бц., H легко замещается

0.5+ **$M[S_4N]$**, крист., пурп., уст. на возд., анион – цепь [S$_2$NS$_2$] [42]

0.66+ **$M[Cu(S_3N)_2]$** в анионе – 5-членный цикл [CuS$_3$N]

NH$_3$ (ж.); (S, S$_2$Cl$_2$); N$_2$H$_4$ (бзл., 46°); SnCl$_2$; S (t, p, CS$_2$)

$M^{II}[S_2N_2]$, M^{II} = Cu, Pb, Fe, Co, Ni, крист. с интенсивной окраской, р. в орг. р-рителях, парамагн. (M^{II} = Fe, 2 неспар. эл.; M^{II} = Co, 1 неспар. эл.) [16]

M(CO)$_n$; MCl$_2$

$Fe^{II}[S_4N_4]$, крист., черн., разл. 100, р. в Py, + H$_2$O ⟶ Fe(OH)$_3$

Fe(CO)$_5$

2.66+ **$S_3N_2Cl_2$**

Ст. окисл. S вычислена в предположении формальных ст. окисл. N 3– и H 1+

ИОНЫ СЕРЫ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

2– | **2/n–** | **0** | **4+** | **6+**

Классификация катионов по растворимости сульфидов (M_2S_n)			
M^{n+}	$ПР_{M_2S_n}$	р-ритель M_2S_n	Осадитель M_2S_n
Li – Cs Mg – Ba	— —	H$_2$O H$_2$O ($S^{2-} \longrightarrow HS^-$)	— —
Mn, Fe, Co, Ni, Zn	10^{-16} – 10^{-26}	1 н. HCl ($S^{2-} \longrightarrow H_2S$)	(NH$_4$)$_2$S
Ag, Cu, Cd, Hg, Sn^{II}, Pb, Bi	10^{-28} – 10^{-72}	HNO$_3$; ц. в. ($S^{2-} \longrightarrow SO_4^{2-}$)	H$_2$S
As, Sb, Sn^{IV}, V^V, Mo, W	10^{-28} – 10^{-72}	(NH$_4$)$_2$S; NaOH $M_2S_n\downarrow + S^{2-} \longrightarrow [MS_x]^{m-}$ $M_2S_n\downarrow + OH^- \longrightarrow$ $\longrightarrow [MS_x]^{m-} + [MO_x]^{m-}$	H$_2$S

H_2S, сильн. восст., $K_1 = 10^{-7}$

H$^+$ ⇅ OH$^-$

$[HS]^-$, $K_2 = 10^{-14}$

H$^+$ ⇅ OH$^-$

S^{2-}, бц., сильн. восст.

O$_2$; Br$_2$; I$_2$; SO$_2$ / O$_2$; S / As^{III}; Sb^{III}; Sn^{II} / HClO$_3$; H$_2$O$_2$

H_2S_n, $K_1 \geqslant 10^{-4}$

H$_2$O; H$^+$ / OH$^-$

$[S_n]^{2-}$, желт. или красн. зигзагообразный ион

O$_2$

S↓ — OH$^-$; SO$_3^{2-}$

(1.7 – 3.3)+ **$H_2S_nO_6$**, n = 3 – 6, сильн. к., "ж. Вакенродера"

H$_2$O; H$^+$ ⇅ OH$^-$; H$_2$S

1.7+ **$[S_6O_6]^{2-}$** 2+ **$[S_5O_6]^{2-}$** 2.5+ **$[S_4O_6]^{2-}$** 3.3+ **$[S_3O_6]^{2-}$** бц. анионы, 2 тетраэдра [SO$_3$S], соединенные цепью S_{n-4}; медл. ⟶ S↓ + SO_3^{2-}

S$_2$Cl$_2$; SCl$_2$; I$_2$; H$_2$O$_2$

$[S_2O_3]^{2-}$, бц., анион – тетраэдр, сильн. восст.

Cl$_2$; Br$_2$; IO$_3^-$

$[S_2O_4]^{2-}$, бц., ион – 2 пересекающихся незаверш. тетраэдра [SO$_2$S], сильн. восст.

O$_2$ / Zn; S

$SO_2 \cdot nH_2O$, $K = 10^{-2}$, восст.

H$^+$ ⇅ OH$^-$

$[S_2O_5]^{2-}$ $\underset{SO_2}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}}$ **$[HSO_3]^-$** $K = 10^{-7}$

H$^+$ ⇅ OH$^-$

$[:SO_3]^{2-}$, бц., ψ-тетраэдр, сильн. восст.

MnO$_2$; Br$_2$; I$_2$; Fe^{3+}

S; Cu; Hg (t); HI; H$_2$S / I$_2$; MnO$_4^-$; IO$_3^-$

$[S_2O_6]^{2-}$, бц. анион, уст. к окисл. и восст., 2 пересекающихся тетраэдра

H$^+$

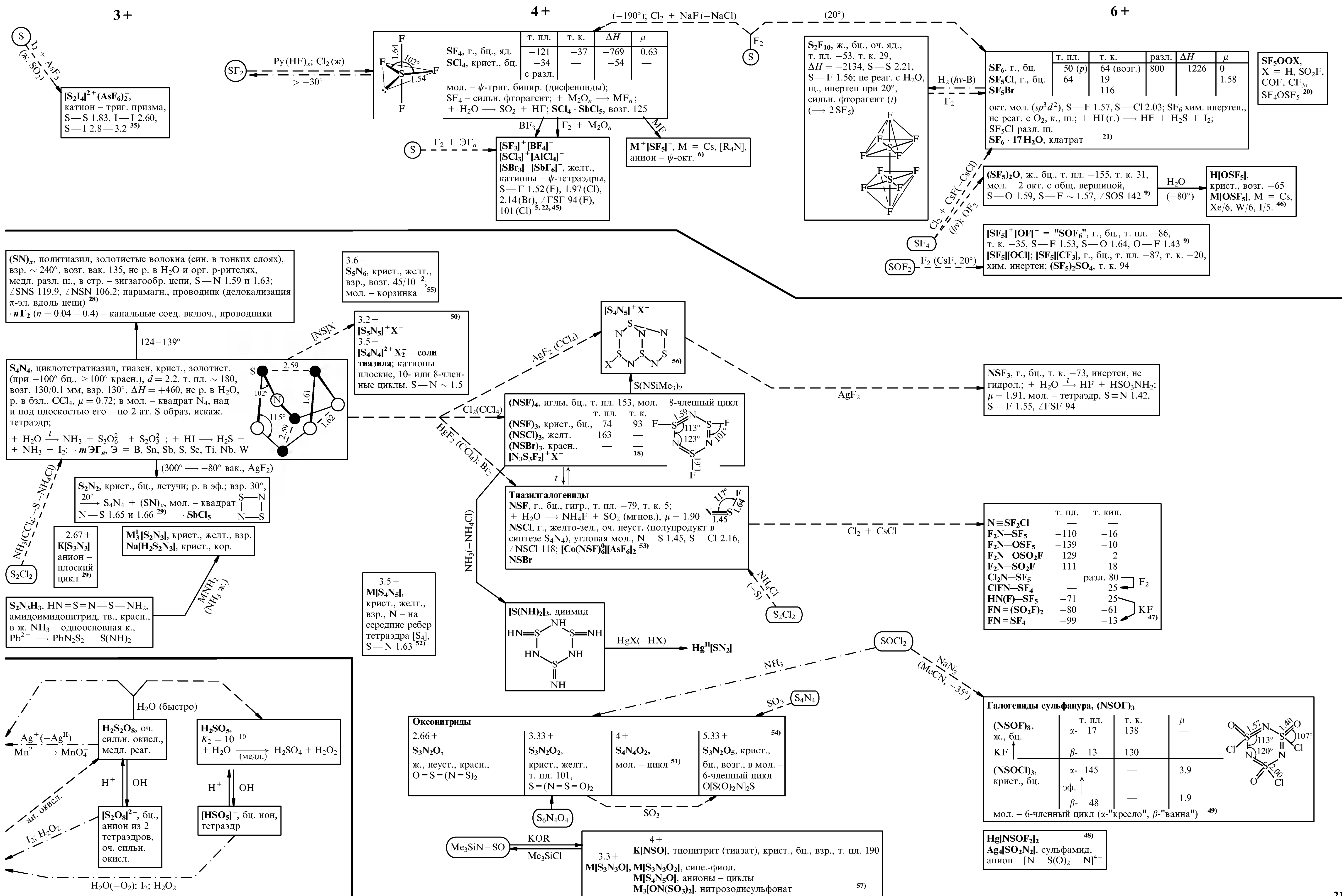
H_2SO_4, 98 % – сильн. окисл. (t), > 75 % пассивир. Fe; ср. конц. – не окисл.

H$^+$ ⇅ OH$^-$

$[HSO_4]^-$, $K = 10^{-2}$, искаж. тетраэдр

H$^+$ ⇅ OH$^-$

$[SO_4]^{2-}$, бц. ион, тетраэдр, не окисл.


3+
4+
6+
S
I2 + AsF5 (ж. SO2)
[S2I4]2+(AsF6)2−, катион – триг. призма, S—S 1.83, I—I 2.60, S—I 2.8 – 3.2 35)
SГ2
Py(HF)x; Cl2 (ж)
> −30°
SF4, г., бц., яд. | т. пл. −121 | т. к. −37 | ΔH −769 | μ 0.63
SCl4, крист., бц. | −34 с разл. | — | −54 | —
мол. – ψ-триг. бипир. (дисфеноиды); SF4 – сильн. фторагент; + M2On ⟶ MFn; + H2O ⟶ SO2 + HГ; SCl4 · SbCl5, возг. 125
(−190°); Cl2 + NaF (−NaCl)
(20°)
F2
BF3
Г2 + M2On
MF
Г2 + ЭГn
[SF3]+[BF4]−
[SCl3]+[AlCl4]−
[SBr3]+[SbГ6]−, желт., катионы – ψ-тетраэдры, S—Г 1.52 (F), 1.97 (Cl), 2.14 (Br), ∠ГSГ 94 (F), 101 (Cl) 5, 22, 45)
M+[SF5]−, M = Cs, [R4N], анион – ψ-окт. 6)
S2F10, ж., бц., оч. яд., т. пл. −53, т. к. 29, ΔH = −2134, S—S 2.21, S—F 1.56; не реаг. с H2O, щ., инертен при 20°, сильн. фторагент (t) (⟶ 2 SF5)
H2 (hv-B)
Г2
SF6, г., бц. | т. пл. −50 (p) | т. к. −64 (возг.) | разл. 800 | ΔH −1226 | μ 0
SF5Cl, г., бц. | −64 | −19 | — | — | 1.58
SF5Br | — | −116 | — | — | —
окт. мол. (sp3d2), S—F 1.57, S—Cl 2.03; SF6 хим. инертен., не реаг. с O2, к., щ.; + HI (г.) ⟶ HF + H2S + I2; SF5Cl разл. щ. SF6 · 17 H2O, клатрат 21)
SF5OOX, X = H, SO2F, COF, CF3, SF4OSF5 20)
(SF5)2O, ж., бц., т. пл. −155, т. к. 31, мол. – 2 окт. с общ. вершиной, S—O 1.59, S—F ~ 1.57, ∠SOS 142 9)
H2O (−80°)
H[OSF5], крист., возг. −65; M[OSF5], M = Cs, Xe/6, W/6, I/5. 46)
Cl2 + CsF(−CsCl)
(hv); OF2
SF4
SOF2
F2 (CsF, 20°)
[SF5]+[OF]− = "SOF6", г., бц., т. пл. −86, т. к. −35, S—F 1.53, S—O 1.64, O—F 1.43 9) [SF5][OCl]; [SF5][CF3], г., бц., т. пл. −87, т. к. −20, хим. инертен; (SF5)2SO4, т. к. 94
(SN)x, политиазил, золотистые волокна (син. в тонких слоях), взр. ~ 240°, возг. вак. 135, не р. в H2O и орг. р-рителях, медл. разл. щ., в стр. – зигзагообр. цепи, S—N 1.59 и 1.63; ∠SNS 119.9, ∠NSN 106.2; парамагн., проводник (делокализация π-эл. вдоль цепи) 28) · nГ2 (n = 0.04 – 0.4) – канальные соед. включ., проводники
3.6+ S5N6, крист., желт., взр., возг. 45/10−2, мол. – корзинка 55)
[NS]X
3.2+ [S5N5]+X− 3.5+ [S4N4]2+X2− – соли тиазила; катионы – плоские, 10- или 8-членные циклы, S—N ~ 1.5 50)
124 – 139°
S4N4, циклотетратиазил, тиазен, крист., золотист. (при −100° бц., > 100° красн.), d = 2.2, т. пл. ~ 180, возг. 130/0.1 мм, взр. 130°, ΔH = +460, не р. в H2O, р. в бзл., CCl4, μ = 0.72; в мол. – квадрат N4, над и под плоскостью его – по 2 ат. S образ. искаж. тетраэдр; + H2O ⟶ NH3 + S3O62− + S2O32−; + HI ⟶ H2S + + NH3 + I2; · mЭГn, Э = B, Sn, Sb, S, Se, Ti, Nb, W
(300° ⟶ −80° вак., AgF2)
S2N2, крист., бц., летучи; р. в эф.; взр. 30°; 20° ⟶ S4N4 + (SN)x, мол. – квадрат N—S 1.65 и 1.66 29) · SbCl5
NH3(CCl4; S−NH4Cl)
S2Cl2
2.67+ K[S3N3] анион – плоский цикл 29)
M13[S2N3], крист., желт., взр. Na[H2S2N3], крист., кор.
MNH2 (NH3 ж.)
S2N3H3, HN=S=N—S—NH2, амидоимидонитрид, тв., красн., в ж. NH3 – одноосновная к., Pb2+ ⟶ PbN2S2 + S(NH)2
3.5+ M[S4N5], крист., желт., взр., N – на середине ребер тетраэдра [S4], S—N 1.63 52)
AgF2 (CCl4)
[S4N5]+X− 56)
S(NSiMe3)2
AgF2
NSF3, г., бц., т. к. −73, инертен, не гидрол.; + H2O ⟶ HF + HSO3NH2; μ = 1.91, мол. – тетраэдр, S≡N 1.42, S—F 1.55, ∠FSF 94
Cl2(CCl4)
HgF2 (CCl4); Br2
(NSF)4, иглы, бц., т. пл. 153, мол. – 8-членный цикл
(NSF)3, крист., бц. | т. пл. 74 | т. к. 93
(NSCl)3, желт. | 163 | —
(NSBr)3, красн. | — | —
[N3S3F2]+X− 18)
Тиазилгалогениды NSF, г., бц., гигр., т. пл. −79, т. к. 5; + H2O ⟶ NH4F + SO2 (мгнов.), μ = 1.90 NSCl, г., желто-зел., оч. неуст. (полупродукт в синтезе S4N4), угловая мол., N—S 1.45, S—Cl 2.16, ∠NSCl 118; [Co(NSF)6][AsF6]2 53) NSBr
Cl2 + CsCl
N≡SF2Cl | т. пл. — | т. кип. —
F2N—SF5 | −110 | −16
F2N—OSF5 | −139 | −10
F2N—OSO2F | −129 | −2
F2N—SO2F | −111 | −18
Cl2N—SF5 | — | разл. 80
ClFN—SF4 | — | 25
HN(F)—SF5 | −71 | 25
FN=(SO2F)2 | −80 | −61
FN=SF4 | −99 | −13 47)
F2
KF
NH4Cl (−S)
S2Cl2
NH3(−NH4Cl)
[S(NH)2]3, диимид
HgX(−HX)
HgII[SN2]
SOCl2
NH3
NaN3 (MeCN, −35°)
SO3
S4N4
Оксонитриды
2.66+ S3N2O, ж., неуст., красн., O=S=(N=S)2
3.33+ S3N2O2, крист., желт., т. пл. 101, S=(N=S=O)2
4+ S4N4O2, мол. – цикл 51)
5.33+ S3N2O5, крист., бц., возг., в мол. – 6-членный цикл O[S(O)2N]2S 54)
S6N4O4
SO3
Галогениды сульфанура, (NSOГ)3
(NSOF)3, ж., бц. | α- т. пл. 17 | т. к. 138 | μ —
KF | β- 13 | 130 | —
(NSOCl)3, крист., бц. | α- 145 | — | 3.9
эф. | β- 48 | — | 1.9
мол. – 6-членный цикл (α-"кресло", β-"ванна") 49)
Hg[NSOF2]2 48) Ag4[SO2N2], сульфамид, анион – [N—S(O)2—N]4−
Me3SiN=SO
KOR
Me3SiCl
4+ K[NSO], тионитрит (тиазат), крист., бц., взр., т. пл. 190
3.3+ M[S3N3O], M[S3N3O2], сине.-фиол. M[S4N5O], анионы – циклы M3[ON(SO3)2], нитрозодисульфонат 57)
H2O (быстро)
Ag+(−AgII) Mn2+ ⟶ MnO4−
H2S2O8, оч. сильн. окисл., медл. реаг.
H2SO5, K2 = 10−10 + H2O ⟶(медл.) H2SO4 + H2O2
H+ OH−
H+ OH−
ан. окисл.
I2; H2O2
[S2O8]2−, бц., анион из 2 тетраэдров, оч. сильн. окисл.
[HSO5]−, бц. ион, тетраэдр
H2O(−O2); I2; H2O2

СЕЛЕН, ТЕЛЛУР, ПОЛОНИЙ

2– **2/n–** **2/n+** **1+** **2+** **4+**

	4s / 5s / 6s	4p / 5p / 6p	4d / 5d / 6d	Э.О.
Se^0	↓↑	↓↑ ↓ ↓		2.4
Te^0	↓↑	↓↑ ↓ ↓		2.1
Po^0	↓↑	↓↑ ↓ ↓		1.8

Образование Po при радиоактивном распаде:

$^{238}_{92}U \xrightarrow{\alpha} ... \xrightarrow{\alpha}$ $^{218}_{84}$**Po** ("Ra A") (3.05 мин.) $\xrightarrow{\beta,\gamma}$ $^{214}_{83}$Bi $\xrightarrow{\beta,\gamma}$ $^{214}_{84}$**Po** ("Ra C′") ($1.45 \cdot 10^{-4}$ с) ⟶ ... $^{210}_{83}$Bi $\xrightarrow{\beta,\gamma}$ $^{210}_{84}$**Po** ("Ra F") (138.4 дн.) $\xrightarrow{\alpha,\gamma}$ ...

$7 \cdot 10^{-9}$ % в урановой руде

$^{235}_{92}U \xrightarrow{\alpha} ... $ $^{215}_{84}$**Po** ("Ac A") ($1.8 \cdot 10^{-3}$ с) $\xrightarrow{\alpha}$ $^{211}_{82}$Pb $\xrightarrow{\beta,\gamma}$ ...

... $^{211}_{83}$Bi $\xrightarrow{\beta}$ $^{211}_{84}$**Po** ("Ac C′") ($5 \cdot 10^{-3}$ с) $\xrightarrow{\alpha}$ ...

$^{232}_{90}Th \xrightarrow{\alpha} ... $ $^{220}_{86}$Rn $\xrightarrow{\alpha}$ $^{216}_{84}$**Po** ("Th A") (0.158 с) $\xrightarrow{\alpha}$ $^{212}_{82}$Pb $\xrightarrow{\beta,\gamma}$ $^{212}_{83}$Bi $\xrightarrow{\beta,\gamma}$ $^{212}_{84}$**Po** ("Th C′") ($3 \cdot 10^{-7}$ с) $\xrightarrow{\alpha}$ ...

Синтез: $^{209}_{83}$Bi(n, γ) $^{210}_{83}$Bi $\xrightarrow{\beta^-}$ ... $^{210}_{84}$ **Po**, отделяют от Bi перегонкой вак.

Se	Te	Po
порошок, аморфн., красн. ($\xrightarrow{106°}$черн.) или стекло, d = 4.3; в стр. – перепутанные цепи ↓CS_2 р-р оранж. с зел. отливом ↓ < 72° α-, крист., красн., d = 4.5, монокл., a = 9.05, b = 9.07, c = 11.61, β = 90°46′, в стр. – циклы Se_8, Se—Se 2.35, ∠SeSeSe 102; β-, крист., красн., d = 4.4; т. пл. 180 (быстрый нагрев) монокл., a = 12.85, b = 8.04, c = 9.31, β = 93°8′, в стр. – Se_8 "корона" ↓ 130° "серый" Se (термодинамич. уст.), d = 4.81, т. пл. 217, т. к. 685	"аморфный", порошок, кор. в стр. – цепи, Te—Te 2.86, ∠TeTeTe 102 (110°, t) серебристо-серый, d = 6.24, т. пл. 450, т. к. 990	мет., серебристо-бел., светится в темноте, d = 9.4, т. пл. 254, т. к. 962, р. в HCl, конц. HNO_3, распл. щ., $E_0 Po^{4+}/Po_{тв}$ = +0.765 α-, куб., a = 3.34, ∠MMM 90, к. ч. 6; 18° ↑↓ 54°; β-, ромбоэдрич., к. ч. 6. Сущ. при 20° за счет выделения тепла при торможении α-частиц

р. в H_2SO_4, HNO_3, ц. в., (щ. + H_2O_2)
Металлоподобные проводники
обладает фотопроводимостью; хрупок (пластичен при высоких t)

гексаг. крист.	Se	Te
a	4.36	4.45
c	4.96	5.93
в стр. – спиральные цепи, к. ч. 6		
Э—Э	2.37	2.82
∠ЭЭЭ	105	102

в г. фазе – мол. $Se_8 \rightleftarrows Se_6 \rightleftarrows Se_4 \rightleftarrows Se_2$ (красн.); Te_2, желт.
$Э_2$ – эл. аналоги O_2, парамагн.

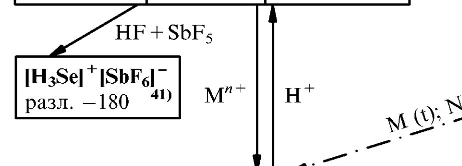
Стр. гексаг. Se и Te

EO_2 —C; H_2→ ; распл. —охл. (быстро)→ ; $PoCl_4$ —H_2→ ; распл. —охл. (медл.)→

H_2(350°); C_nH_{2n+2} [H↑] (эл-лиз H_2SO_4 с катодом из Э); Mg + HCl

$O_2(H_2O)$; S(–H_2S); t(–H_2)

H_2Se	H_2Te	H_2Po
г., бц., яд с неприятным запахом		выход ⩽ 0.1%
т. пл. –65	–49	–36
т. к. –42	–2	+35
ΔH = +84	+100	оч. неустойчив
разл. 280	> 0	
р. в H_2O 75	50%(об.)	
$K_1 = 10^{-4}$	10^{-3}	
$K_2 = 10^{-11}$	10^{-5}	
угловые мол.		
Э—H 1.46	1.66	
∠HЭH 90.6	90.2	

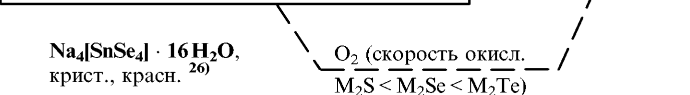


$[H_3Se]^+[SbF_6]^-$ разл. –180 [41)]

M (t); Na (ж. NH_3)

Селениды	Теллуриды	Полониды
M^IHSe, крист., бц., гигр. M_2Se, крист., бц., гигр. Cu_2Se, "берцелианит" **HgSe**, "тиманит" **Hg(Se,S)** "онофрит" **PbSe**	Na_2Te, · 9 H_2O крист., бц. Al_2Te_3 Ag_2Te, "гессит" $AuTe_2$, "калаверит" **HgTe**, "колорадоит" **PbTe**, "алтаит" $Bi_2Te_{22}S$ "тетрадимит"	M_2Po, M = Na–Cs, стр. тип CaF_2 **MPo**, M = Be–Ra, Zn–Hg, Ni, Pb, стр. тип NaCl, черн., летучи

MЭ, M = Ge–Pb, Zn–Hg, As, Mn, Bi; Э = Se, Te, полупроводники, фоточувствительные материалы, лазеры



$Na_4[SnSe_4] \cdot 16 H_2O$, крист., красн. [26)]

Полиселениды M_2Se_n, n = 2–6 Rb_2Se_3, $RbSe$, $Rb_{11}Se_8$, $RbSe_2$, $RbSe_3$, красн., стр. аналоги M_2S_n
Полителлуриды Na_2Te_n, n = 2–6; черн., крист., гигр. [25)]

Se_2C; $(SeN)_4$ SeP_4; Se_3P_2; Se_5P_2 TeC; Te_3N_4; Te_3P_2 $Se_3N_2Cl_2$ ("Se_4N_2") = $[Se_3N_2]^{2+}Cl^-_2$, катион – цикл [42)]

Se_4S_4, крист., красн., т. пл. 113 Se_2S_6, крист., оранж., т. пл. 122 Se_nS_{8-n}; TeS_7, мол. – циклы $[Э_nS_{8-n}]$ [30)]

Te(PR_3)$_2$

Na_2SO_3 ; H_2O ; $S_2O_6F_2$; $ЭCl_4$ + $AlCl_3$; олеум, $ЭF_5$

$[Se_n]^{2+}X^-_2$, $[Te_n]^{2+}X^-_2$, X = HS_2O_7, $S_3O_{10}/2$ (раньше "$ЭSO_3$"), $AlCl_4$, AsF_6, $NbCl_6$, $NbOCl_4$, n = 4, 6, 8; [17)] $[Se_4]^{2+}$ – желт.; $[Te_4]^{2+}$ – красн.; $[Э_4]^{2+}$ – квадраты, Э—Э 2.28 (Se), 2.66 (Te) $[Te_6]^{4+}$, $[Se_6]^{2+}$ – "ванна", $[Se_8]^{2+}$ – зел., 2 пятичленных цикла; $[Se_7]^{2+}$ – 2 цикла $[Se_7]$, связанные (μ-Se_3) [1)]

$[Se_6I]^+_n X^-_n$ $[Se_6I_2]^{2+}X^-_2$ [22)]

$Г_2$; ClF_3(20°) ; Br_2; SeO_2 + HCl ; t (–Br_2)

Se_2Cl_2, масло, красн., т. пл. –85, т. к. 127, μ = 2.1 Se_2Br_2, масло, красн., т. пл. 5, т. к. 225, зигзагообр. мол., Se—Se 2.24; ΔH = –31, $\xrightarrow{t}$ Se + $SeГ_4$, + H_2O ⟶ Se↓ + + H_2SeO_3 + HГ $Se_2(CN)_2$; $SeSCl_2$ [27)]

$Te_2Г$, Г = Cl–I [= $(Te_2)_2(Г)_2$] Te_3Cl_2

TeI, р. в HI, α-триклин., в стр. α – плоские мол. $[Te_4I_4]$, Te—Te 2.77–2.93, $[TeI_2Te_2]$ – квадрат и $[TeITe_2]$ – триг. пирамиды; в стр. β – цепи, Te—Te 2.91 [2)] (Te—Te 3.11, 2.74)

Селено- и теллурополитионаты, [3, 25)] $M_2[Se_nS_{2m}(SO_3)_2]$ $M_2[SeS_2(SO_3)_2] \cdot 1.5 H_2O$, M = Na, Ba/2, анион – цепь – [S—S—Se—S—S] $M_2[Se_2(SO_3)_2]$ $M_2[Se(SO_3)_2]$

Na_2SeO_3 —S(pH > 7)→

$Na_2[SeSO_3]$, селеносульфат $Na_2[SSeO_3]$, тиоселенат $H_2[SSeO_3] \cdot 2 H_2O$ $K_2[TeS_2(SO_3)_2] \cdot 1.5 H_2O$
$K_2[Se(SCN)_3]_2 \cdot H_2O$ $K_2[Se^*(SeCN)_3]_2 \cdot H_2O$, анионы – 2 квадрата с общ. ребром, Se—S ≈ 2.3(конц.), 3.0(мост.), Se^*—Se 2.4(конц.), 3.2(мост.) [21)]

$PoSO_3$, крист., красн.

$SeCl_2$, мол. – угловая (ψ-тетраэдр), Se—Cl 2.16

$HgSeF_4$ ←Hg—

$Se(CN)_2$ $Se(SCN)_2$ $Se(SeCN)_2$ [28)]

[28)]	т. пл.	т. к.
$TeCl_2$, зел.	208	328
$TeBr_2$, кор.	280	340

$\xrightarrow{t}$ Te + $TeГ_4$; мол. $TeГ_2$ – ψ-тетраэдр, Te—Г 2.36 (Cl), 2.51 (Br), ∠ГTeГ 97 (Cl), 98 (Br)

$PoCl_4$ ⟶ $PoCl_2$, крист., красн., возг. 196 $PoBr_2$, кор.

$(R_4N)_2[TeГ_4]$, анион – квадрат, Te—Г 2.61 (Cl), 2.75 (Br), 2.98 (I) [28)]

PoS↓, черн., р. в конц. HCl, $(NH_4)_2S$, сп., толуоле ← H_2S(–S) — Po^{4+}

3+ $[Se_2I_4][Sb_2F_{11}]_2$, Se—Se 2.84 [22)]

Se —$Г_2$ + AsF_5→

SeO_2, иглы, гигр., бел., яд, d = 3.95, возг. 337, т. пл. ~ 350(p), ΔH = –239, р. в H_2O 69% (25°), сп., ац., CH_3COOH; "селенолит", в стр. – цепи; в г. (яд с запахом гнилой редьки) – мол. мономера, Se—O 1.61, ∠OSeO 113, μ = 2.7 (98°, 125°, 90°, 1.78, 1.73)

70° ; H_2O ; O_2(+NO_2, син.пламя) ← Se ; HNO_3

H_2SeO_3, селенистая к., крист., бц., гигр., т. пл. 70, ΔH = –527; $K_1 = 10^{-3}$, $K_2 = 10^{-9}$; восст.; в стр. – сетка из ψ-тетраэдров $[:SeO_3]$, Se—OH 1.74, Se=O 1.64 [4)]

SO_3 (t) ; $HClO_4$; MOH ; Se + $Г_2$; HCl (CCl_4)

[SeO]SO$_4$ $SeO(SO_3F)_2$ $[Se(OH)_3]^+[ClO_4]^-$, крист., бц., гигр., т. пл. 33, катион – ψ-тетраэдр

Селениты, $NaH_7[SeO_3]_4$ $MH_3(SeO_3)_2$, M = Li–Cs $Na_2SeO_3 \cdot 5 H_2O$; Ag_2SeO_3↓, ПР = 10^{-15}; $M^{II}SeO_3 \cdot n H_2O$, n = 2, M = Cu ("хольκоменит"), Pb ("керстенит"), Ni ("альфельдит"); n = 1, M = Mn, Co, Ni, Zn, Cd $[:SeO_3]^{2-}$ – ψ-тетраэдр, Se—O 1.70–1.76, ∠OSeO 99–102 [7)]

Селенилгалогениды [29, 31)]	т. пл.	т. к.	μ
$SeOF_2$, ж., бц.	14.5	125	2.84
$SeOCl_2$, ж., желт., р. S, Se, Br_2, I_2, ε = 46	11	179 с разл.	2.62
$SeOBr_2$, крист., оранж.	42	217 с разл.	—

мол. ψ-тетраэдр $[:SeOГ_2]$, Se=O 1.60, Se—Г 1.70 (F), 2.18 (Cl), ∠ГSeГ 92 (F), 96 (Cl), ∠ГSeO 105

$M[SeO_2F]$, крист., бц., гигр., [43)] $Zn[SeO_2F_2] \cdot 6 H_2O$ $H_2SeO_2Cl_2$, ж., желт., т. к. 170 с разл.

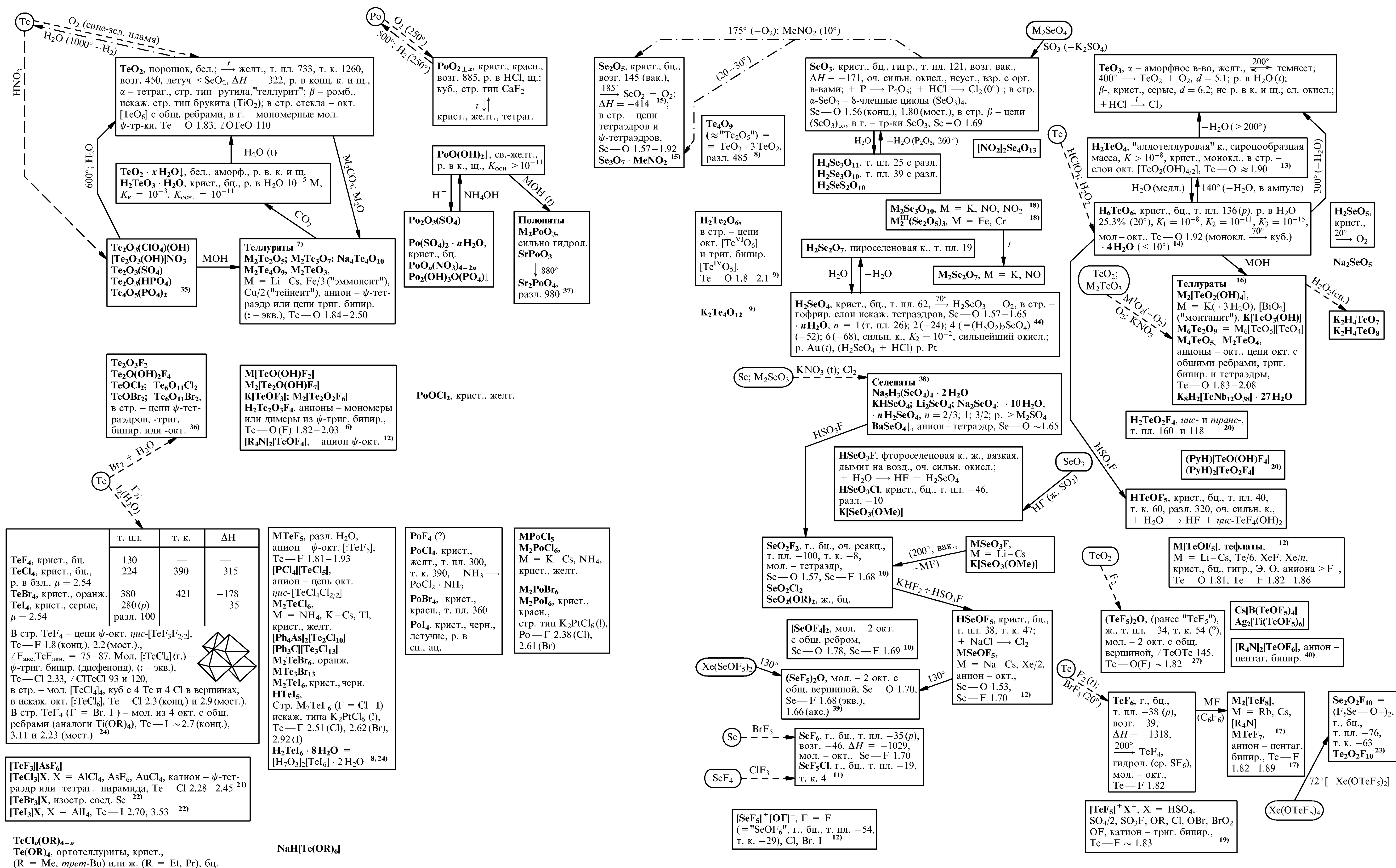
$Se(OR)_4$, крист., бц., гигр.

$[R_4N]_2[SeOCl_4]$ $M[SeOГ_3]$ = $M_2[(OГ_2Se)_2(μ-Г)_2]$ $M[SeO(OMe)_3]$, иглы, гигр., анион – ψ-триг. бипир. $[:SeO_4]$ [34)]

[29)]	т. пл.	т. к.	ΔH
SeF_4, ж. бц., μ = 1.78, мол. – ψ-триг. бипир. $[:SeF_4]$, Se—F 1.77 (акс.), 1.68(экв.), ∠FSeF 169, 100	–10	108	–849
$SeCl_4$, крист., бц., $\xrightarrow{t}$ Cl_2 + $SeCl_2$(г.) в г. – мол. – тетраэдр(!), в стр – $(SeCl_4)_4$, аналоги $(TeCl_4)_4$, Se—Cl 2.16	305 (p)	196 возг.	–184
$SeBr_4$, крист., желт.	—	—	75
SeI_4 (?)	—	—	—

$CsSeF_5$, $[:SeF_5]^-$ – ψ-окт. [5)] M_2SeF_6 M_2SeCl_6, M = NH_4, K–Cs, крист., желт. Me_2SeBr_6, $H_2SeBr_6 \cdot 8 H_2O$ [32)] $M_2Se_2Br_{10}$ Cs_2SeI_6 Стр. $M_2SeГ_6$ (Г = Cl–Br) типа K_2PtCl_6, анион $[:SeГ_6]^{2-}$ – правильный окт.(!), Se—Г 2.41 (Cl), 2.54 (Br)

$[:SeF_3]^+[Nb_2F_{11}]^-$, ∠FSeF 94 [22)] $[:SeCl_3]^+X^-$, X = $AlCl_4$, AsF_6, катион – ψ-тетраэдр, Se—Cl 2.11 и еще 3 связи ≈ 3 $[:SeBr_3]^+[AsF_6]^-$, в стр. – каркас окт. $[SeBr_3F_3]$ и $[AsF_6]$, Se—Br 2.27, Se—F 2.8 $[:SeI_3]^+[AsГ_6]^-$, Se—I 2.5, Se—As 2.9


Te
O_2 (сине-зел. пламя)
H_2O (1000° $-H_2$)
HNO_3
600°; H_2O
TeO_2, порошок, бел.; $\xrightarrow{t}$ желт., т. пл. 733, т. к. 1260, возг. 450, летуч < SeO_2, $\Delta H = -322$, р. в конц. к. и щ., α – тетраг., стр. тип рутила,"теллурит"; β – ромб., искаж. стр. тип брукита (TiO_2); в стр. стекла – окт. $[TeO_6]$ с общ. ребрами, в г. – мономерные мол. – ψ-тр-ки, Te—O 1.83, ∠OTeO 110
$-H_2O$ (t)
$TeO_2 \cdot xH_2O$↓, бел., аморф., р. в. к. и щ.
$H_2TeO_3 \cdot H_2O$, крист., бц., р. в H_2O 10^{-5} M, $K_к = 10^{-3}$, $K_{осн.} = 10^{-11}$
CO_2
M_2CO_3; H_2O
$Te_2O_3(ClO_4)(OH)$
$[Te_2O_3(OH)]NO_3$
$Te_2O_3(SO_4)$
$Te_2O_3(HPO_4)$
$Te_4O_5(PO_4)_2$ 35)
MOH
Теллуриты 7)
$M_2Te_2O_5$; $M_2Te_3O_7$; $Na_4Te_4O_{10}$
$M_2Te_4O_9$, M_2TeO_3,
M = Li–Cs, Fe/3 ("эммонсит"), Cu/2 ("тейнеит"), анион – ψ-тетраэдр или цепи триг. бипир. (: – экв.), Te—O 1.84–2.50
Po
O_2 (250°)
500°; H_2 (250°)
$PoO_{2\pm x}$, крист., красн., возг. 885, р. в HCl, щ.; куб., стр. тип CaF_2
t ↓↑
крист., желт., тетраг.
$PoO(OH)_2$↓, св.-желт., р. в к., щ., $K_{осн} > 10^{-11}$
H^+
NH_4OH
MOH (t)
$Po_2O_3(SO_4)$
$Po(SO_4)_2 \cdot nH_2O$, крист., бц.
$PoO_n(NO_3)_{4-2n}$
$Po_2(OH)_3O(PO_4)$↓
Полониты
M_2PoO_3, сильно гидрол.
$SrPoO_3$
↓ 880°
Sr_2PoO_4, разл. 980 37)
$Te_2O_3F_2$
$Te_2O(OH)_2F_4$
$TeOCl_2$; $Te_6O_{11}Cl_2$
$TeOBr_2$; $Te_6O_{11}Br_2$,
в стр. – цепи ψ-тетраэдров, -триг. бипир. или -окт. 36)
$M[TeO(OH)F_2]$
$M_2[Te_2O(OH)F_7]$
$K[TeOF_3]$; $M_2[Te_2O_2F_6]$
$H_2Te_2O_3F_4$, анионы – мономеры или димеры из ψ-триг. бипир., Te—O(F) 1.82–2.03 6)
$[R_4N]_2[TeOF_4]$, – анион ψ-окт. 12)
$PoOCl_2$, крист., желт.
$Br_2 + H_2O$
Te
F_2;
$I_2(H_2O)$

	т. пл.	т. к.	ΔH
TeF_4, крист., бц.	130	—	—
$TeCl_4$, крист., бц., р. в бзл., μ = 2.54	224	390	−315
$TeBr_4$, крист., оранж.	380	421	−178
TeI_4, крист., серые, μ = 2.54	280 (p) разл. 100	—	−35

В стр. TeF_4 – цепи ψ-окт. *цис*-$[TeF_3F_{2/2}]$, Te—F 1.8 (конц.), 2.2 (мост.), $\angle F_{акс.}TeF_{экв.}$ = 75–87. Мол. $[:TeCl_4]$ (г.) – ψ-триг. бипир. (дисфеноид), (: – экв.), Te—Cl 2.33, ∠ClTeCl 93 и 120, в стр. – мол. $[TeCl_4]_4$, куб с 4 Te и 4 Cl в вершинах; в искаж. окт. $[:TeCl_6]$, Te—Cl 2.3 (конц.) и 2.9 (мост.). В стр. $TeГ_4$ (Г = Br, I) – мол. из 4 окт. с общ. ребрами (аналоги $Ti(OR)_4$), Te—I ~2.7 (конц.), 3.11 и 2.23 (мост.) 24)
$MTeF_5$, разл. H_2O, анион – ψ-окт. $[:TeF_5]$, Te—F 1.81–1.93
$[PCl_4][TeCl_5]$, анион – цепь окт. *цис*-$[TeCl_4Cl_{2/2}]$
M_2TeCl_6, M = NH_4, K–Cs, Tl, крист., желт.
$[Ph_4As]_2[Te_2Cl_{10}]$
$[Ph_3C][Te_3Cl_{13}]$
M_2TeBr_6, оранж.
MTe_3Br_{13}
M_2TeI_6, крист., черн.
$HTeI_5$,
Стр. $M_2TeГ_6$ (Г = Cl–I) – искаж. типа K_2PtCl_6 (!), Te—Г 2.51 (Cl), 2.62 (Br), 2.92 (I)
$H_2TeI_6 \cdot 8H_2O$ = $[H_7O_3]_2[TeI_6] \cdot 2H_2O$ 8, 24)
PoF_4 (?)
$PoCl_4$, крист., желт., т. пл. 300, т. к. 390, $+NH_3 \longrightarrow PoCl_2 \cdot NH_3$
$PoBr_4$, крист., красн., т. пл. 360
PoI_4, крист., черн., летучие, р. в сп., ац.
$MPoCl_5$
M_2PoCl_6, M = K–Cs, NH_4, крист., желт.
M_2PoBr_6
M_2PoI_6, крист., красн., стр. тип K_2PtCl_6 (!), Po—Г 2.38 (Cl), 2.61 (Br)
$[TeF_3][AsF_6]$
$[TeCl_3]X$, X = $AlCl_4$, AsF_6, $AuCl_4$, катион – ψ-тетраэдр или тетраг. пирамида, Te—Cl 2.28–2.45 21)
$[TeBr_3]X$, изостр. соед. Se 22)
$[TeI_3]X$, X = AlI_4, Te—I 2.70, 3.53 22)
$TeCl_n(OR)_{4-n}$
$Te(OR)_4$, ортотеллуриты, крист., (R = Me, *трет*-Bu) или ж. (R = Et, Pr), бц.
$NaH[Te(OR)_6]$
175° ($-O_2$); $MeNO_2$ (10°)
(20–30°)
Se_2O_5, крист., бц., возг. 145 (вак.), $\xrightarrow{185°}$ $SeO_2 + O_2$; $\Delta H = -414$ 15); в стр. – цепи тетраэдров и ψ-тетраэдров, Se—O 1.57–1.92
$Se_3O_7 \cdot MeNO_2$ 15)
Te_4O_9 (≈"Te_2O_5") = = $TeO_3 \cdot 3TeO_2$, разл. 485 8)
SeO_3, крист., бц., гигр., т. пл. 121, возг. вак., $\Delta H = -171$, оч. сильн. окисл., неуст., взр. с орг. в-вами; + P ⟶ P_2O_5; + HCl ⟶ Cl_2 (0°); в стр. α-SeO_3 – 8-членные циклы $(SeO_3)_4$, Se—O 1.56 (конц.), 1.80 (мост.), в стр. β – цепи $(SeO_3)_\infty$, в г. – тр-ки SeO_3, Se=O 1.69
M_2SeO_4
SO_3 ($-K_2SO_4$)
TeO_3, α – аморфное в-во, желт., $\overset{200°}{\rightleftarrows}$ темнеет; 400° ⟶ $TeO_2 + O_2$, d = 5.1; р. в H_2O (t); β-, крист., серые, d = 6.2; не р. в к. и щ.; сл. окисл.; + HCl $\xrightarrow{t}$ Cl_2
H_2O
$-H_2O$ (P_2O_5, 260°)
$H_4Se_3O_{11}$, т. пл. 25 с разл.
$H_2Se_3O_{10}$, т. пл. 39 с разл.
$H_2SeS_2O_{10}$
$[NO_2]_2Se_4O_{13}$
Te
$HClO_3$, H_2O
$-H_2O$ (> 200°)
H_2TeO_4, "аллотеллуровая" к., сиропообразная масса, $K > 10^{-8}$, крист., монокл., в стр. – слои окт. $[TeO_2(OH)_{4/2}]$, Te—O ≈1.90 13)
300° ($-H_2O$)
H_2O (медл.)
140° ($-H_2O$, в ампуле)
H_6TeO_6, крист., бц., т. пл. 136 (p), р. в H_2O 25.3% (20°), $K_1 = 10^{-8}$, $K_2 = 10^{-11}$, $K_3 = 10^{-15}$, мол – окт., Te—O 1.92 (монокл. $\xrightarrow{70°}$ куб.) · **$4H_2O$** (< 10°) 14)
H_2SeO_5, крист., $\xrightarrow{20°}$ O_2
Na_2SeO_5
$M_2Se_3O_{10}$, M = K, NO, NO_2 18)
$M_2^{III}(Se_2O_5)_3$, M = Fe, Cr 18)
$H_2Te_2O_6$, в стр. – цепи окт. $[Te^{VI}O_6]$ и триг. бипир. $[Te^{IV}O_5]$, Te—O 1.8–2.1 9)
$H_2Se_2O_7$, пироселеновая к., т. пл. 19
t
$M_2Se_2O_7$, M = K, NO
H_2O
$-H_2O$
H_2SeO_4, крист., бц., т. пл. 62, $\xrightarrow{70°}$ $H_2SeO_3 + O_2$, в стр. – гофрир. слои искаж. тетраэдров, Se—O 1.57–1.65 · **nH_2O**, n = 1 (т. пл. 26); 2 (−24); 4 (= $(H_5O_2)_2SeO_4$) (−52); 6 (−68), сильн. к., $K_2 = 10^{-2}$, сильнейший окисл.; р. Au (t), (H_2SeO_4 + HCl) р. Pt 44)
$K_2Te_4O_{12}$ 9)
MOH
TeO_2; M_2TeO_3
$M'O_2$ ($-O_2$)
O_2; KNO_3
Теллураты 16)
$M_2[TeO_2(OH)_4]$,
M = K (· $3H_2O$), $[BiO_2]$ ("монтанит"), **$K[TeO_3(OH)]$**
$M_6Te_2O_9$ = $M_6[TeO_5][TeO_4]$
M_4TeO_5, M_2TeO_4,
анионы – окт., цепи окт. с общими ребрами, триг. бипир. и тетраэдры, Te—O 1.83–2.08
$K_8H_2[TeNb_{12}O_{38}] \cdot 27H_2O$
H_2O_2 (сп.)
$K_2H_4TeO_7$
$K_2H_4TeO_8$
Se; M_2SeO_3
KNO_3 (t); Cl_2
Селенаты 38)
$Na_5H_3(SeO_4)_4 \cdot 2H_2O$
$KHSeO_4$; Li_2SeO_4; Na_2SeO_4; · **$10H_2O$**,
· **nH_2SeO_4**, n = 2/3; 1; 3/2; р. > M_2SO_4
$BaSeO_4$↓, анион – тетраэдр, Se—O ~1.65
$H_2TeO_2F_4$, *цис*- и *транс*-, т. пл. 160 и 118 20)
HSO_3F
$HSeO_3F$, фтороселеновая к., ж., вязкая, дымит на возд., оч. сильн. окисл.; + H_2O ⟶ HF + H_2SeO_4
$HSeO_3Cl$, крист., бц., т. пл. −46, разл. −10
$K[SeO_3(OMe)]$
SeO_3
HГ (ж. SO_2)
HSO_3F
$(PyH)[TeO(OH)F_4]$
$(PyH)_2[TeO_2F_4]$ 20)
$HTeOF_5$, крист., бц., т. пл. 40, т. к. 60, разл. 320, оч. сильн. к., + H_2O ⟶ HF + *цис*-$TeF_4(OH)_2$
SeO_2F_2, г., бц., оч. реакц., т. пл. −100, т. к. −8, мол. – тетраэдр, Se—O 1.57, Se—F 1.68 10)
SeO_2Cl_2
$SeO_2(OR)_2$, ж., бц.
(200°, вак., −MF)
$MSeO_3F$,
M = Li–Cs
$K[SeO_3(OMe)]$
$M[TeOF_5]$, тефлаты, 12)
M = Li–Cs, Te/6, XeF, Xe/n, крист., бц., гигр., Э. О. аниона > F^-, Te—O 1.81, Te—F 1.82–1.86
TeO_2
F_2
$KHF_2 + HSO_3F$
$[SeOF_4]_2$, мол. – 2 окт. с общ. ребром, Se—O 1.78, Se—F 1.69 10)
$HSeOF_5$, крист., бц., т. пл. 38, т. к. 47; + NaCl ⟶ Cl_2
$MSeOF_5$,
M = Na–Cs, Xe/2, анион – окт., Se—O 1.53, Se—F 1.70 12)
$(TeF_5)_2O$, (ранее "TeF_5"), ж., т. пл. −34, т. к. 54 (?), мол. – 2 окт. с общ. вершиной, ∠OTeO 145, Te—O(F) ~1.82 27)
$Cs[B(TeOF_5)_4]$
$Ag_2[Ti(TeOF_5)_6]$
$[R_4N]_2[TeOF_6]$, анион – пентаг. бипир. 40)
$Xe(SeOF_5)_2$
130°
$(SeF_5)_2O$, мол. – 2 окт. с общ. вершиной, Se—O 1.70, Se—F 1.68 (экв.), 1.66 (акс.) 39)
130°
Te
F_2 (t);
BrF_5 (20°)
TeF_6, г., бц., т. пл. −38 (p), возг. −39, $\Delta H = -1318$, $\xrightarrow{200°}$ TeF_4, гидрол. (ср. SF_6), мол. – окт., Te—F 1.82
MF
(C_6F_6)
$M_2[TeF_8]$,
M = Rb, Cs, $[R_4N]$
$MTeF_7$, 17)
анион – пентаг. бипир., Te—F 1.82–1.89 17)
$Se_2O_2F_{10}$ = $(F_5Se—O—)_2$, г., бц., т. пл. −76, т. к. −63
$Te_2O_2F_{10}$ 23)
Se
BrF_5
SeF_6, г., бц., т. пл. −35 (p), возг. −46, $\Delta H = -1029$, мол. – окт., Se—F 1.70
SeF_5Cl, г., бц., т. пл. −19, т. к. 4 11)
SeF_4
ClF_3
72° [$-Xe(OTeF_5)_2$]
$Xe(OTeF_5)_4$
$[SeF_5]^+[OГ]^-$, Г = F (= "$SeOF_6$", г., бц., т. пл. −54, т. к. −29), Cl, Br, I 12)
$[TeF_5]^+X^-$, X = HSO_4, $SO_4/2$, SO_3F, OR, Cl, OBr, BrO_2, OF, катион – триг. бипир., Te—F ~1.83 19)

2− | 0 | 2+ | 4+ | 6+

H_2Se↑, р. в H_2O 75 % (об.)

O_2 →

← [H↑]

Se, колл. р-р
↓ hν-B
Se↓, красн.

SO_2; I^-; NH_2OH; N_2H_4
HCl (конц.)

HNO_3

S_n^{2-}

$[SeS_2]^{2-}$

H_2SeO_3, окисл. ср. силы, восст. до Se орг. в-вами из возд. (не окисляет Br)

MnO_4^-; H_2O_2; Br_2; Cl_2

Fe^{2+}; HCl

H_2SeO_4, окисл. > H_2SO_4, но медл. реаг.; сильн. к., $K_2 = 10^{-2}$

H^+ ⇅ OH^-

$[HSeO_3]^-$

Cl_2; H_2O_2; $Cr_2O_7^{2-}$; MnO_4^-

$[SeO_4]^{2-}$ $\underset{OH^-}{\overset{H_2O}{\rightleftarrows}}$ **$[HSeO_4]^-$**

H^+ ⇅ OH^-

$[SeO_3]^{2-}$ $\underset{H_2O}{\rightleftarrows}$ **$[Se_2O_5]^{2-}$**
(конц. ≈ 4*M*)

H^+ ⇅ OH^-

$[SeO_3(OH)]^-$

H_2Te↑, р. в H_2O 50 % (об.)

O_2 →

← [H↑]

Te, колл. р-р
↓ t
Te↓, черно-кор.

H_2O (t, $-H_2$)

N_2H_4

SO_2; HCl(< 28%)

S_n^{2-}

$[TeS_3]^{2-}$

H_2TeO_3 ⇄ **$H_2Te_2O_5$** ⇄ **$H_2Te_4O_9$**
окисл. < H_2SeO_3

H_2O_2; MnO_4^- + HNO_3

HCl

H_6TeO_6, окисл. ср. силы, но медл. реаг.; $K_1 = 10^{-8}$, $K_2 = 10^{-11}$, $K_3 = 10^{-15}$

H^+ ⇅ OH^-

$[TeO_3]^{2-}$, оч. сл. окисл.

Cl_2; MnO_4^-; $Cr_2O_7^{2-}$; IO_4^-

$[TeO_2(OH)_4]^{2-}$

H^+ ⇅ OH^-

$[Te_2O_4(OH)_4(H_2O)_n]^{4-}$

H^+ ⇅ OH^-

$[TeO(OH)_5]^-$ ⇄ **$[TeO_3(OH)_2]^{2-}$**
pH 5.7–7.8 [40)]

[H↑]

кат. восст.; Sn^{2+}; Ti^{3+}; Cu; Fe

HCl →

H_2Po↑

кат. восст.

O_2

Po

$[PoCl_n]^{(n-2)-}$, n = 3, 4

SO_2; N_2H_4

H_2O + O_2

$[PoCl_6]^{2-}$, желт. окт. ион
Cl^- ⇅ H_2O
$[PoCl_n(H_2O)_{6-n}]^{(n-4)-}$ бц. ион

N_2H_4; $S_2O_4^{2-}$; NH_4OH

кат. восст.

Cl^- ⇅ OH^-

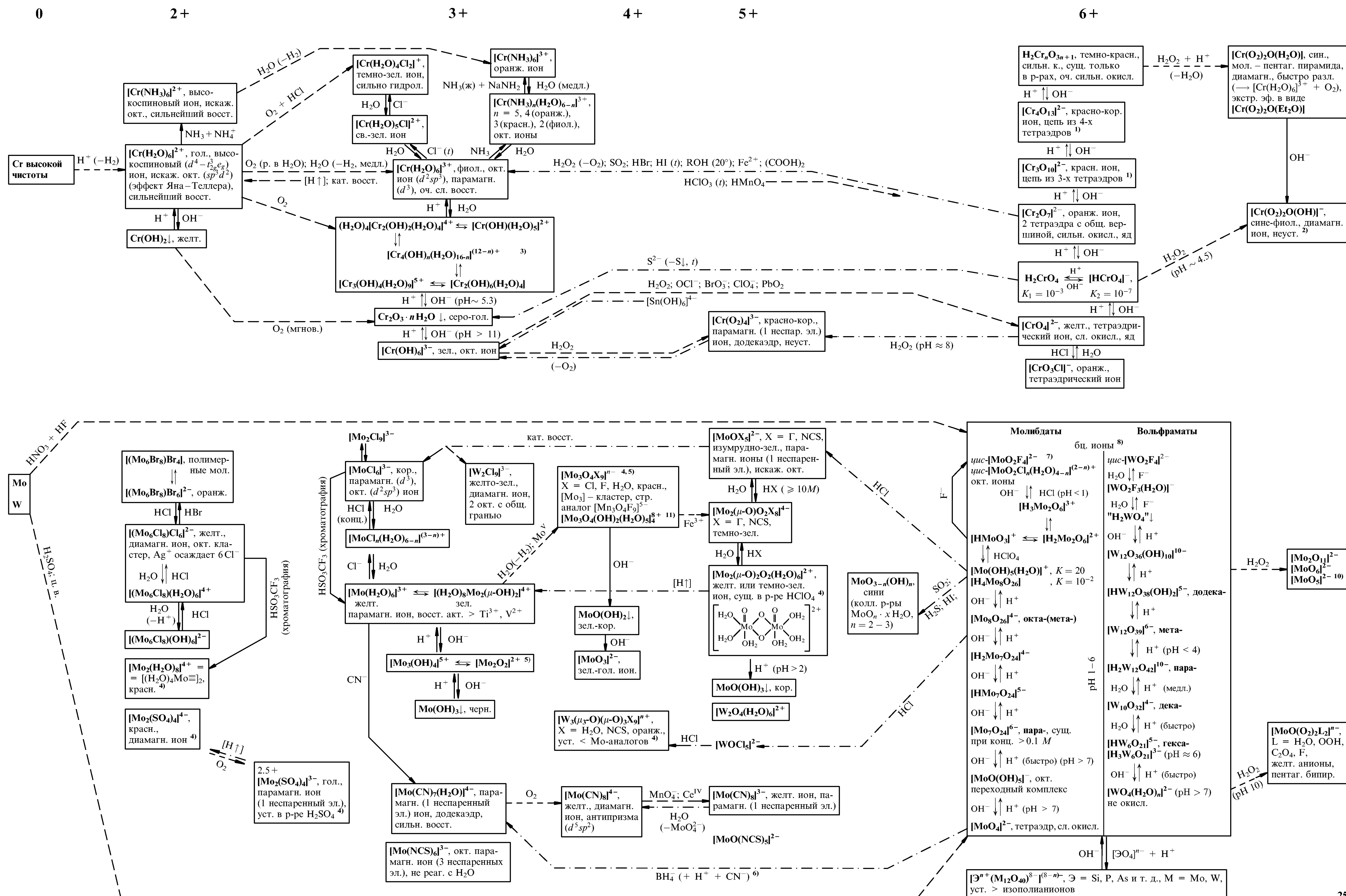
$PoO(OH)_2$↓, желт. ос. или колл. р-р

H^+ ⇅ OH^-

$[HPoO_3]^-$

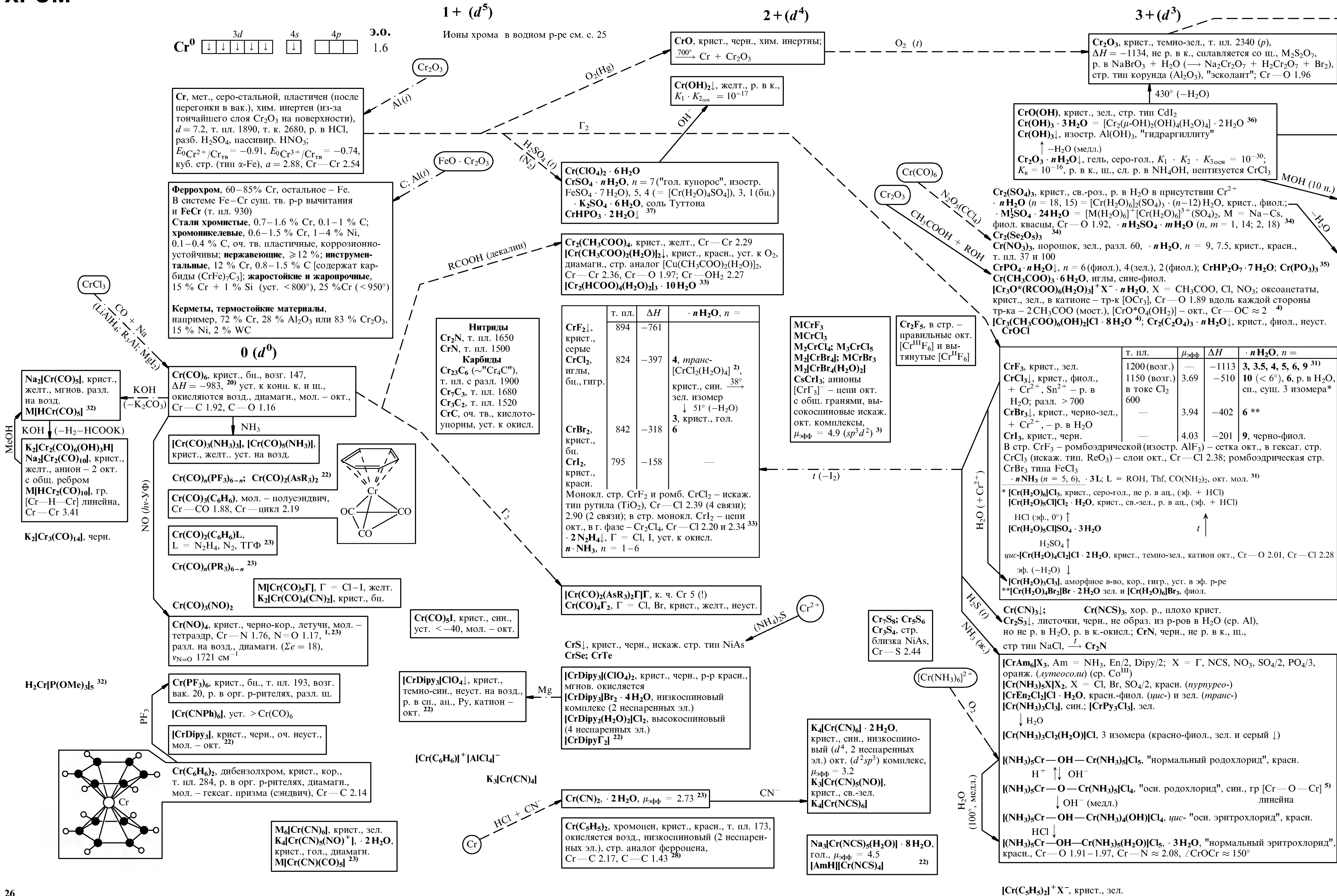
H^+ ⇅ OH^-

$[PoO_3]^{2-}$, бц. ион

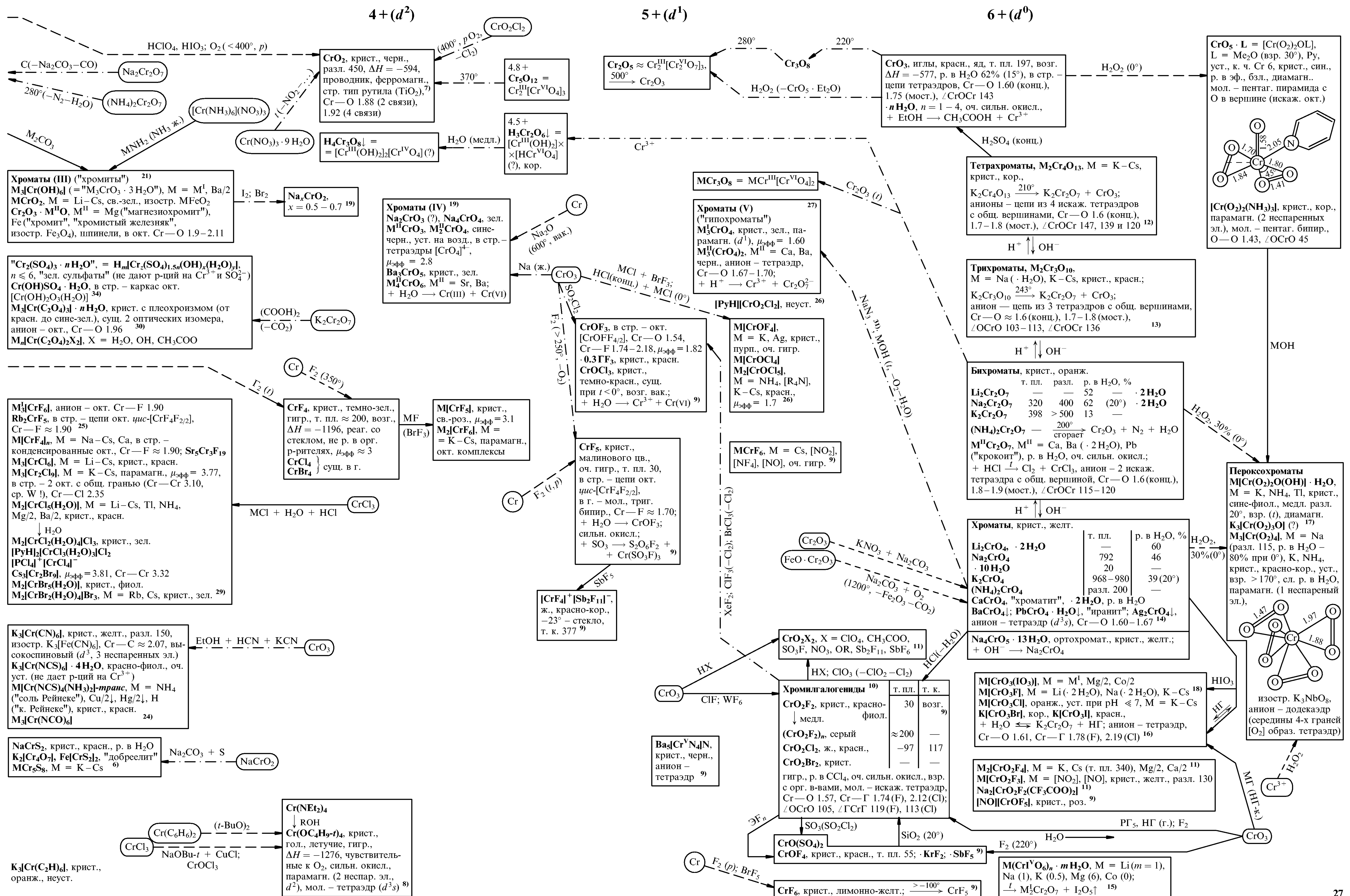


0
2+
3+
4+
5+
6+
Cr высокой чистоты
H^+ (−H_2)
$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$, гол., высокоспиновый ($d^4-t_{2g}^3e_g$) ион, искаж. окт. (sp^3d^2) (эффект Яна–Теллера), сильнейший восст.
$[Cr(NH_3)_6]^{2+}$, высокоспиновый ион, искаж. окт., сильнейший восст.
$NH_3 + NH_4^+$
$Cr(OH)_2$↓, желт.
H^+
OH^-
H_2O (−H_2)
O_2 + HCl
$[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+$, темно-зел. ион, сильно гидрол.
H_2O
Cl^-
$[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$, св.-зел. ион
$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, оранж. ион
NH_3(ж) + $NaNH_2$
H_2O (медл.)
$[Cr(NH_3)_n(H_2O)_{6-n}]^{3+}$, n = 5, 4 (оранж.), 3 (красн.), 2 (фиол.), окт. ионы
Cl^- (t)
NH_3
O_2 (р. в H_2O); H_2O (−H_2, медл.)
[H↑]; кат. восст.
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, фиол., окт. ион (d^2sp^3), парамагн. (d^3), оч. сл. восст.
O_2
$(H_2O)_4[Cr_2(OH)_2(H_2O)_4]^{4+}$ ⇆ $[Cr(OH)(H_2O)_5]^{2+}$
$[Cr_4(OH)_n(H_2O)_{16-n}]^{(12-n)+}$ 3)
$[Cr_3(OH)_4(H_2O)_9]^{5+}$ ⇆ $[Cr_2(OH)_6(H_2O)_4]$
H^+ OH^- (pH~ 5.3)
$Cr_2O_3 \cdot nH_2O$↓, серо-гол.
O_2 (мгнов.)
H^+ OH^- (pH > 11)
$[Cr(OH)_6]^{3-}$, зел., окт. ион
H_2O_2
(−O_2)
H_2O_2 (−O_2); SO_2; HBr; HI (t); ROH (20°); Fe^{2+}; $(COOH)_2$
$HClO_3$ (t); $HMnO_4$
S^{2-} (−S↓, t)
H_2O_2; OCl^-; BrO_3^-; ClO_4^-; PbO_2
$[Sn(OH)_6]^{4-}$
$[Cr(O_2)_4]^{3-}$, красно-кор., парамагн. (1 неспар. эл.) ион, додекаэдр, неуст.
H_2O_2 (pH ≈ 8)
$H_2Cr_nO_{3n+1}$, темно-красн., сильн. к., сущ. только в р-рах, оч. сильн. окисл.
H^+ OH^-
$[Cr_4O_{13}]^{2-}$, красно-кор. ион, цепь из 4-х тетраэдров 1)
$[Cr_3O_{10}]^{2-}$, красн. ион, цепь из 3-х тетраэдров 1)
$[Cr_2O_7]^{2-}$, оранж. ион, 2 тетраэдра с общ. вершиной, сильн. окисл., яд
H_2CrO_4 ⇆ $[HCrO_4]^-$, $K_1 = 10^{-3}$, $K_2 = 10^{-7}$
$[CrO_4]^{2-}$, желт., тетраэдрический ион, сл. окисл., яд
HCl H_2O
$[CrO_3Cl]^-$, оранж., тетраэдрический ион
H_2O_2 + H^+ (−H_2O)
$[Cr(O_2)_2O(H_2O)]$, син., мол. – пентаг. пирамида, диамагн., быстро разл. (⟶ $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ + O_2), экстр. эф. в виде $[Cr(O_2)_2O(Et_2O)]$
OH^-
H_2O_2 (pH ~ 4.5)
$[Cr(O_2)_2O(OH)]^-$, сине-фиол., диамагн. ион, неуст. 2)
Mo
W
HNO_3 + HF
H_2SO_4, ц. в.
$[(Mo_6Br_8)Br_4]$, полимерные мол.
$[(Mo_6Br_8)Br_6]^{2-}$, оранж.
HCl HBr
$[(Mo_6Cl_8)Cl_6]^{2-}$, желт., диамагн. ион, окт. кластер, Ag^+ осаждает 6 Cl^-
H_2O HCl
$[(Mo_6Cl_8)(H_2O)_6]^{4+}$
H_2O (−H^+) HCl
$[(Mo_6Cl_8)(OH)_6]^{2-}$
HSO_3CF_3 (хроматография)
$[Mo_2(H_2O)_8]^{4+}$ = = $[(H_2O)_4Mo≡]_2$, красн. 4)
$[Mo_2(SO_4)_4]^{4-}$, красн., диамагн. ион 4)
[H↑]
O_2
2.5+ $[Mo_2(SO_4)_4]^{3-}$, гол., парамагн. ион (1 неспаренный эл.), уст. в р-ре H_2SO_4 4)
$[Mo_2Cl_9]^{3-}$
кат. восст.
$[MoCl_6]^{3-}$, кор., парамагн. (d^3), окт. (d^2sp^3) ион
$[W_2Cl_9]^{3-}$, желто-зел., диамагн. ион, 2 окт. с общ. гранью
HCl (конц.) H_2O
$[MoCl_n(H_2O)_{6-n}]^{(3-n)+}$
Cl^- H_2O
HSO_3CF_3 (хроматография)
$[Mo(H_2O)_6]^{3+}$ ⇆ $[(H_2O)_8Mo_2(\mu\text{-}OH)_2]^{4+}$ желт. зел. парамагн. ион, восст. акт. > Ti^{3+}, V^{2+}
H_2O(−H_2); Mo^V
H^+ OH^-
$[Mo_3(OH)_4]^{5+}$ ⇆ $[Mo_2O_2]^{2+}$ 5)
$Mo(OH)_3$↓, черн.
CN^-
$[Mo_3O_4X_9]^{n-}$ 4, 5) X = Cl, F, H_2O, красн., $[Mo_3]$ – кластер, стр. аналог $[Mn_3O_4F_9]^{5-}$ $[Mo_3O_4(OH)_2(H_2O)_5]_4^{8+}$ 11)
OH^-
$MoO(OH)_2$↓, зел.-кор.
$[MoO_3]^{2-}$, зел.-гол. ион.
$[W_3(\mu_3\text{-}O)(\mu\text{-}O)_3X_9]^{n+}$, X = H_2O, NCS, оранж., уст. < Mo-аналогов 4)
HCl
$[WOCl_5]^{2-}$
$[MoOX_5]^{2-}$, X = Г, NCS, изумрудно-зел., парамагн. ионы (1 неспаренный эл.), искаж. окт.
H_2O HX (⩾ 10M)
Fe^{3+}
$[Mo_2(\mu\text{-}O)O_2X_8]^{4-}$, X = Г, NCS, темно-зел.
H_2O HX
[H↑]
$[Mo_2(\mu\text{-}O)_2O_2(H_2O)_6]^{2+}$, желт. или темно-зел. ион, сущ. в р-ре $HClO_4$ 4)
H^+ (pH > 2)
$MoO(OH)_3$↓, кор.
$[W_2O_4(H_2O)_6]^{2+}$
$MoO_{3-n}(OH)_n$, сини (колл. р-ры $MoO_n \cdot xH_2O$, n = 2 – 3)
SO_2; H_2S; HI;
HCl
$[Mo(CN)_7(H_2O)]^{4-}$, парамагн. (1 неспаренный эл.) ион, додекаэдр, сильн. восст.
O_2
$[Mo(CN)_8]^{4-}$, желт., диамагн. ион, антипризма (d^5sp^2)
MnO_4^-; Ce^{IV}
H_2O (−MoO_4^{2-})
$[Mo(CN)_8]^{3-}$, желт. ион, парамагн. (1 неспаренный эл.)
$[MoO(NCS)_5]^{2-}$
$[Mo(NCS)_6]^{3-}$, окт. парамагн. ион (3 неспаренных эл.), не реаг. с H_2O
BH_4^- (+ H^+ + CN^-) 6)
Молибдаты
Вольфраматы
бц. ионы 8)
цис-$[MoO_2F_4]^{2-}$ 7)
цис-$[MoO_2Cl_n(H_2O)_{4-n}]^{(2-n)+}$ окт. ионы
F^-
OH^- HCl (pH < 1)
$[H_3Mo_2O_6]^{3+}$
$[HMoO_3]^+$ ⇆ $[H_2Mo_2O_6]^{2+}$
$HClO_4$
$[Mo(OH)_5(H_2O)]^+$, K = 20
$[H_4Mo_8O_{26}]$, K = 10^{-2}
OH^- H^+
$[Mo_8O_{26}]^{4-}$, окта-(мета-)
$[H_2Mo_7O_{24}]^{4-}$
$[HMo_7O_{24}]^{5-}$
$[Mo_7O_{24}]^{6-}$, пара-, сущ. при конц. > 0.1 M
OH^- H^+ (быстро) (pH > 7)
$[MoO(OH)_5]^-$, окт. переходный комплекс
OH^- H^+ (pH > 7)
$[MoO_4]^{2-}$, тетраэдр, сл. окисл.
pH 1 – 6
цис-$[WO_2F_4]^{2-}$
H_2O F^-
$[WO_2F_3(H_2O)]^-$
"H_2WO_4"↓
$[W_{12}O_{36}(OH)_{10}]^{10-}$
$[HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}$, додека-
$[W_{12}O_{39}]^{6-}$, мета-
H^+ (pH < 4)
$[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$, пара-
H_2O H^+ (медл.)
$[W_{10}O_{32}]^{4-}$, дека-
H_2O H^+ (быстро)
$[HW_6O_{21}]^{5-}$, гекса-
$[H_3W_6O_{21}]^{3-}$ (pH ≈ 6)
OH^- H^+ (быстро)
$[WO_4(H_2O)_n]^{2-}$ (pH > 7) не окисл.
H_2O_2
$[Mo_2O_{11}]^{2-}$
$[MoO_6]^{2-}$
$[MoO_5]^{2-}$ 10)
H_2O_2 (pH 10)
$[MoO(O_2)_2L_2]^{n-}$, L = H_2O, OOH, C_2O_4, F, желт. анионы, пентаг. бипир.
OH^-
$[ЭO_4]^{n-}$ + H^+
$[Э^{n+}(M_{12}O_{40})^{8-}]^{(8-n)-}$, Э = Si, P, As и т. д., M = Mo, W, уст. > изополианионов

ХРОМ



1+ (d5)
2+ (d4)
3+ (d3)
Cr0 3d 4s 4p э.о. 1.6
Ионы хрома в водном р-ре см. с. 25
Cr2O3
Al (t)
Cr, мет., серо-стальной, пластичен (после перегонки в вак.), хим. инертен (из-за тончайшего слоя Cr2O3 на поверхности), d = 7.2, т. пл. 1890, т. к. 2680, р. в HCl, разб. H2SO4, пассивир. HNO3; E0 Cr2+/Crтв = −0.91, E0 Cr3+/Crтв = −0.74, куб. стр. (тип α-Fe), a = 2.88, Cr—Cr 2.54
O2(Hg)
Г2
H2SO4 (t) (N2)
CrO, крист., черн., хим. инертны; 700° → Cr + Cr2O3
O2 (t)
Cr2O3, крист., темно-зел., т. пл. 2340 (p), ΔH = −1134, не р. в к., сплавляется со щ., M2S2O7, р. в NaBrO3 + H2O (⟶ Na2Cr2O7 + H2Cr2O7 + Br2), стр. тип корунда (Al2O3), "эсколаит"; Cr—O 1.96
430° (−H2O)
Cr(OH)2↓, желт., р. в к., K1 · K2осн = 10−17
OH−
CrO(OH), крист., зел., стр. тип CdI2
Cr(OH)3 · 3H2O = [Cr2(μ-OH)2(OH)4(H2O)4] · 2H2O 36)
Cr(OH)3↓, изостр. Al(OH)3, "гидраргиллиту"
−H2O (медл.)
Cr2O3 · nH2O↓, гель, серо-гол., K1 · K2 · K3осн = 10−30; Kк = 10−16, р. в к., щ., сл. р. в NH4OH, пептизуется CrCl3
MOH (10 н.)
−H2O
FeO · Cr2O3
C, Al (t)
Феррохром, 60–85% Cr, остальное – Fe. В системе Fe–Cr сущ. тв. р-р вычитания и FeCr (т. пл. 930)
Стали хромистые, 0.7–1.6 % Cr, 0.1–1 % C; хромоникелевые, 0.6–1.5 % Cr, 1–4 % Ni, 0.1–0.4 % C, оч. тв. пластичные, коррозионно-устойчивы; нержавеющие, ≥12 %; инструментальные, 12 % Cr, 0.8–1.5 % C [содержат карбиды (CrFe)7C3]; жаростойкие и жаропрочные, 15 % Cr + 1 % Si (уст. < 800°), 25 %Cr (< 950°)
Керметы, термостойкие материалы, например, 72 % Cr, 28 % Al2O3 или 83 % Cr2O3, 15 % Ni, 2 % WC
Cr(ClO4)2 · 6H2O
CrSO4 · nH2O, n = 7 ("гол. купорос", изостр. FeSO4 · 7H2O), 5, 4 (= [Cr(H2O)4SO4]), 3, 1 (бц.)
· K2SO4 · 6H2O, соль Туттона
CrHPO3 · 2H2O↓ 37)
RCOOH (декалин)
Cr2(CH3COO)4, крист., желт., Cr—Cr 2.29
[Cr(CH3COO)2(H2O)]2↓, крист., красн., уст. к O2, диамагн., стр. аналог [Cu(CH3COO)2(H2O)]2, Cr—Cr 2.36, Cr—O 1.97; Cr—OH2 2.27
[Cr2(HCOO)4(H2O)2]3 · 10H2O 33)
Cr(CO)6
Cr2O3
N2O5(CCl4)
CH3COOH + ROH
Cr2(SO4)3, крист., св.-роз., р. в H2O в присутствии Cr2+
· nH2O (n = 18, 15) = [Cr(H2O)6]2(SO4)3 · (n−12) H2O, крист., фиол.;
· M1SO4 · 24H2O = [M(H2O)6]+[Cr(H2O)6]3+(SO4)2, M = Na–Cs, фиол. квасцы, Cr—O 1.92, · nH2SO4 · mH2O (n, m = 1, 14; 2, 18) 34)
Cr2(SeO3)3 34)
Cr(NO3)3, порошок, зел., разл. 60, · nH2O, n = 9, 7.5, крист., красн., т. пл. 37 и 100
CrPO4 · nH2O↓, n = 6 (фиол.), 4 (зел.), 2 (фиол.); CrHP2O7 · 7H2O; Cr(PO3)3 35)
Cr(CH3COO)3 · 6H2O, иглы, сине-фиол.
[Cr3O*(RCOO)6(H2O)3]+X− · nH2O, X = CH3COO, Cl, NO3; оксоацетаты, крист., зел., в катионе – тр-к [OCr3], Cr—O 1.89 вдоль каждой стороны тр-ка – 2 CH3COO (мост.), [CrO*O4(OH2)] – окт., Cr—OC ≈ 2 4)
[Cr3(CH3COO)6(OH)2]Cl · 8H2O 4); Cr2(C2O4)3 · nH2O↓, крист., фиол., неуст.
CrOCl
CrCl3
CO + Na (LiAlH4, R3Al; MgI2)
0 (d0)
Нитриды
Cr2N, т. пл. 1650
CrN, т. пл. 1500
Карбиды
Cr23C6 (~"Cr4C"), т. пл. с разл. 1900
Cr7C3, т. пл. 1680
Cr3C2, т. пл. 1520
CrC, оч. тв., кислотоупорны, уст. к окисл.
т. пл. | ΔH | · nH2O, n =
CrF2↓, крист., серые | 894 | −761
CrCl2, иглы, бц., гигр. | 824 | −397 | 4, транс-[CrCl2(H2O)4] 2), крист., син. 38° → зел. изомер ↓ 51° (−H2O) 3, крист., гол.
CrBr2, крист., бц. | 842 | −318 | 6
CrI2, крист., красн. | 795 | −158 | —
Монокл. стр. CrF2 и ромб. CrCl2 – искаж. тип рутила (TiO2), Cr—Cl 2.39 (4 связи); 2.90 (2 связи); в стр. монокл. CrI2 – цепи окт., в г. фазе – Cr2Cl4, Cr—Cl 2.20 и 2.34 33)
· 2N2H4↓, Г = Cl, I, уст. к окисл.
n · NH3, n = 1–6
MCrF3
MCrCl3
M2CrCl4; M3CrCl5
M2[CrBr4]; MCrBr3
M2[CrBr4(H2O)2]
CsCrI3; анионы [CrГ3]− – цепи окт. с общ. гранями, высокоспиновые искаж. окт. комплексы, μэфф = 4.9 (sp3d2) 3)
Cr2F5, в стр. – правильные окт. [CrIIIF6] и вытянутые [CrIIF6]
т. пл. | μэфф | ΔH | · nH2O, n =
CrF3, крист., зел. | 1200 (возг.) | — | −1113 | 3, 3.5, 4, 5, 6, 9 31)
CrCl3↓, крист., фиол., + Cr2+, Sn2+ – р. в H2O; разл. > 700 | 1150 (возг.) в токе Cl2 600 | 3.69 | −510 | 10 (< 6°), 6, р. в H2O, сп., сущ. 3 изомера*
CrBr3↓, крист., черно-зел., + Cr2+, – р. в H2O | — | 3.94 | −402 | 6 **
CrI3, крист., черн. | — | 4.03 | −201 | 9, черно-фиол.
В стр. CrF3 – ромбоэдрической (изостр. AlF3) – сетка окт., в гексаг. стр. CrCl3 (искаж. тип. ReO3) – слои окт., Cr—Cl 2.38; ромбоэдрическая стр. CrBr3 типа FeCl3
· nNH3 (n = 5, 6), · 3L; L = ROH, Thf, CO(NH2)2, окт. мол. 31)
* [Cr(H2O)6]Cl3, крист., серо-гол., не р. в ац., (эф. + HCl)
[Cr(H2O)5Cl]Cl2 · H2O, крист., св.-зел., р. в ац., (эф. + HCl)
HCl (эф., 0°)
[Cr(H2O)5Cl]SO4 · 3H2O
t
H2SO4
цис-[Cr(H2O)4Cl2]Cl · 2H2O, крист., темно-зел., катион окт., Cr—O 2.01, Cr—Cl 2.28
эф. (−H2O)
[Cr(H2O)3Cl3], аморфное в-во, кор., гигр., уст. в эф. р-ре
**[Cr(H2O)4Br2]Br · 2H2O зел. и [Cr(H2O)6]Br3, фиол.
t (−I2)
H2O (+Cr2+)
Na2[Cr(CO)5], крист., желт., мгнов. разл. на возд.
M[HCr(CO)5] 32)
KOH (−K2CO3)
MeOH
KOH (−H2–HCOOK)
K2[Cr2(CO)6(OH)3H]
Na2[Cr2(CO)10], крист., желт., анион – 2 окт. с общ. ребром
M[HCr2(CO)10], гр. [Cr—H—Cr] линейна, Cr—Cr 3.41
K2[Cr3(CO)14], черн.
Cr(CO)6, крист., бц., возг. 147, ΔH = −983, 20) уст. к конц. к. и щ., окисляются возд., диамагн., мол. – окт., Cr—C 1.92, C—O 1.16
NH3
[Cr(CO)3(NH3)3], [Cr(CO)5(NH3)], крист., желт.. уст. на возд.
Cr(CO)n(PF3)6−n; Cr(CO)2(AsR3)2 22)
Cr(CO)3(C6H6), мол. – полусэндвич, Cr—CO 1.88, Cr—цикл 2.19
Cr
OC
CO
CO
Cr(CO)2(C6H6)L, L = N2H4, N2, ТГФ 23)
Cr(CO)n(PR3)6−n 23)
NO (hν-УФ)
M[Cr(CO)5Г], Г = Cl–I, желт.
K2[Cr(CO)4(CN)2], крист., бц.
Cr(CO)3(NO)2
Cr(NO)4, крист., черно-кор., летучи, мол. – тетраэдр, Cr—N 1.76, N=O 1.17, 1, 23) разл. на возд., диамагн. (Σe = 18), νN=O 1721 см−1
Cr(CO)5I, крист., син., уст. < −40, мол. – окт.
Г2
[Cr(CO)2(AsR3)2Г]Г, к. ч. Cr 5 (!)
Cr(CO)4Г2, Г = Cl, Br, крист., желт., неуст.
Cr2+
(NH4)2S
CrS↓, крист., черн., искаж. стр. тип NiAs
CrSe; CrTe
Cr7S8; Cr5S6
Cr3S4, стр. близка NiAs, Cr—S 2.44
H2S (t)
NH3 (ж.)
Cr(CN)3↓;
Cr(NCS)3, хор. р., плохо крист.
Cr2S3↓, листочки, черн., не образ. из р-ров в H2O (ср. Al), но не р. в H2O, р. в к.-окисл.; CrN, черн., не р. в к., щ., стр тип NaCl, t → Cr2N
H2Cr[P(OMe)3]5 32)
PF3
Cr(PF3)6, крист., бц., т. пл. 193, возг. вак. 20, р. в орг. р-рителях, разл. щ.
[Cr(CNPh)6], уст. > Cr(CO)6
[CrDipy3], крист., черн., оч. неуст., мол. – окт. 22)
Cr
Cr(C6H6)2, дибензолхром, крист., кор., т. пл. 284, р. в орг. р-рителях, диамагн., мол. – гексаг. призма (сэндвич), Cr—C 2.14
[CrDipy3]ClO4↓, крист., темно-син., неуст. на возд., р. в сп., ац., Py, катион – окт. 22)
Mg
[CrDipy3](ClO4)2, крист., черн., р-р красн., мгнов. окисляется
[CrDipy3]Br2 · 4H2O, низкоспиновый комплекс (2 неспаренных эл.)
[CrDipy2(H2O)2]Cl2, высокоспиновый (4 неспаренных эл.)
[CrDipyГ2] 22)
[Cr(C6H6)]+[AlCl4]−
K3[Cr(CN)4]
M6[Cr(CN)6], крист., зел.
K4[Cr(CN)5(NO)+], · 2H2O, крист., гол., диамагн.
M[Cr(CN)(CO)5] 23)
Cr
HCl + CN−
Cr(CN)2, · 2H2O, μэфф = 2.73 23)
CN−
Cr(C5H5)2, хромоцен, крист., красн., т. пл. 173, окисляется возд., низкоспиновый (2 неспаренных эл.), стр. аналог ферроцена, Cr—C 2.17, C—C 1.43 28)
K4[Cr(CN)6] · 2H2O, крист., син., низкоспиновый (d4, 2 неспаренных эл.) окт. (d2sp3) комплекс, μэфф = 3.2
K3[Cr(CN)5(NO)], крист., св.-зел.
K4[Cr(NCS)6]
Na3[Cr(NCS)5(H2O)] · 8H2O, гол., μэфф = 4.5
[AmH][Cr(NCS)4] 22)
[Cr(NH3)6]2+
O2
[CrAm6]X3, Am = NH3, En/2, Dipy/2; X = Г, NCS, NO3, SO4/2, PO4/3, оранж. (лутеосоли) (ср. CoIII)
[Cr(NH3)5X]X2, X = Cl, Br, SO4/2, красн. (пурпурео-)
[CrEn2Cl2]Cl · H2O, красн.-фиол. (цис-) и зел. (транс-)
[Cr(NH3)3Cl3], син.; [CrPy3Cl3], зел.
H2O
[Cr(NH3)3Cl2(H2O)]Cl, 3 изомера (красно-фиол., зел. и серый ↓)
[(NH3)5Cr—OH—Cr(NH3)5]Cl5, "нормальный родохлорид", красн.
H+ OH−
[(NH3)5Cr—O—Cr(NH3)5]Cl4, "осн. родохлорид", син., гр [Cr—O—Cr] 5) линейна
OH− (медл.)
[(NH3)5Cr—OH—Cr(NH3)4(OH)]Cl4, цис- "осн. эритрохлорид", красн.
HCl
[(NH3)5Cr—OH—Cr(NH3)5(H2O)]Cl5, · 3H2O, "нормальный эритрохлорид", красн., Cr—O 1.91–1.97, Cr—N ≈ 2.08, ∠CrOCr ≈ 150°
H2O (100°, медл.)
[Cr(C5H5)2]+X−, крист., зел.



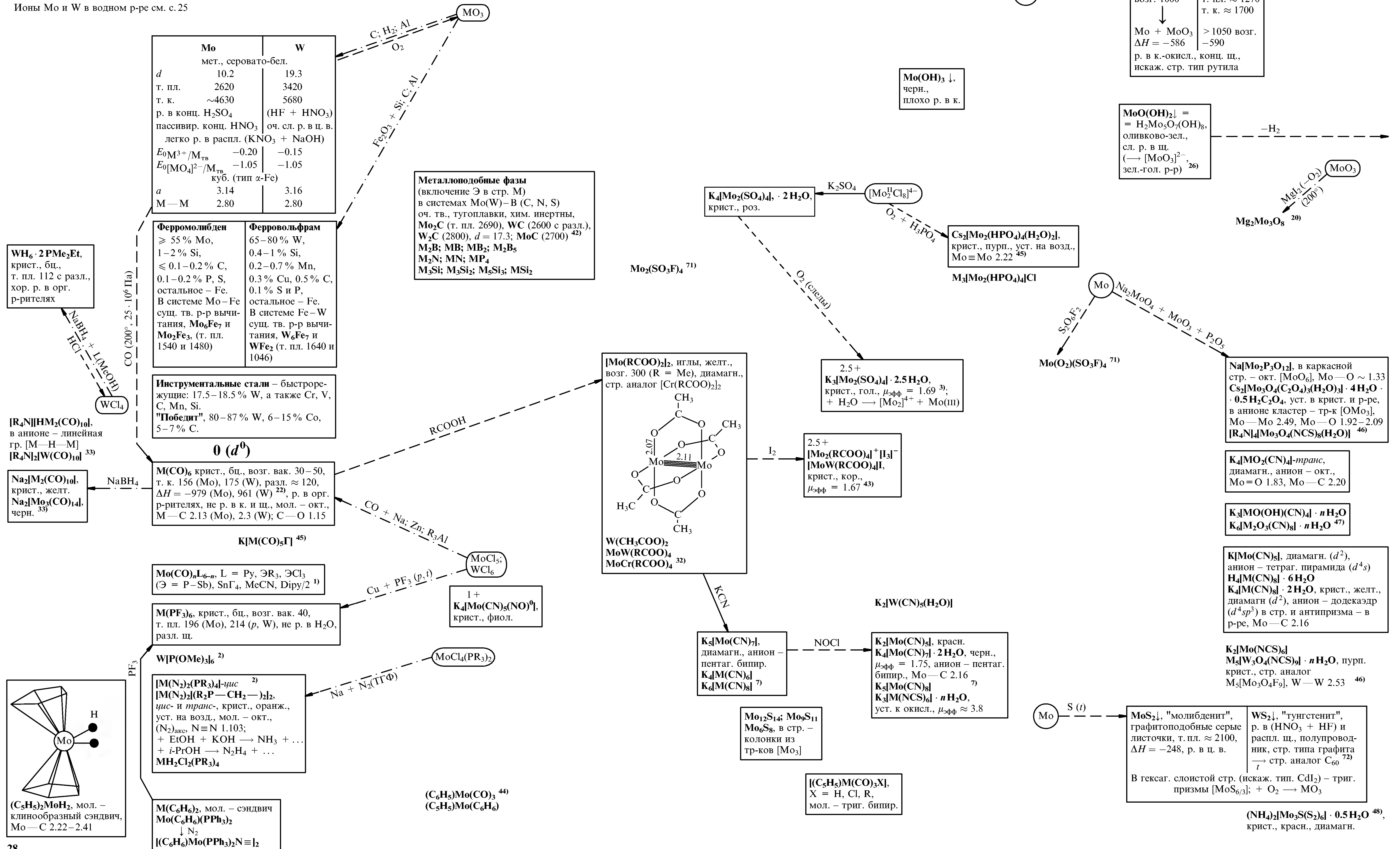
	т. пл.	разл.	р. в H2O, %	
Li2Cr2O7	—	—	52 —	· 2H2O
Na2Cr2O7	320	400	62 (20°)	· 2H2O
K2Cr2O7	398	> 500	13 —	

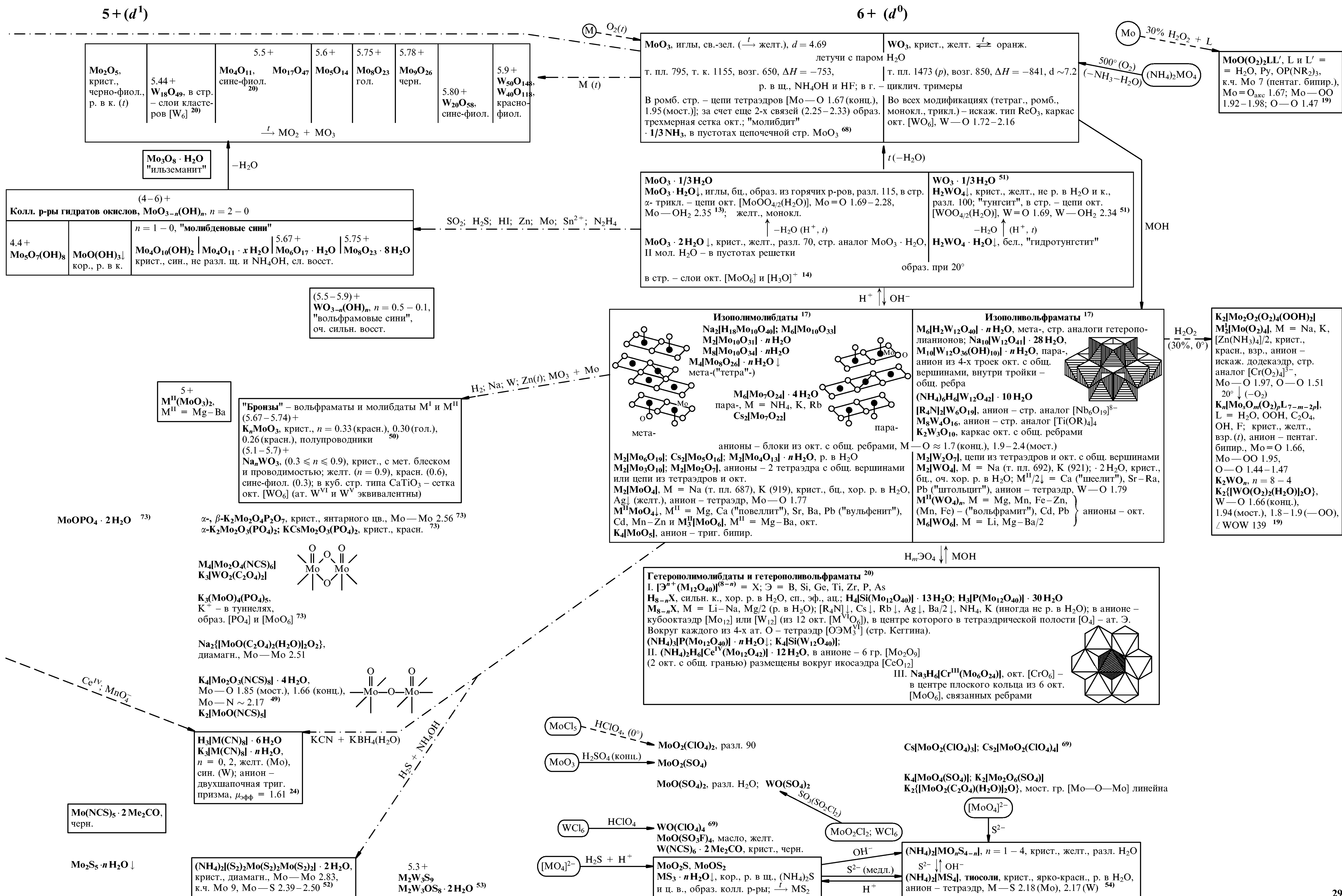
(NH4)2Cr2O7 →(200°, сгорает) Cr2O3 + N2 + H2O
M[II]Cr2O7, M[II] = Ca, Ba (· 2H2O), Pb ("крокоит"), р. в H2O, оч. сильн. окисл.; + HCl →(t) Cl2 + CrCl3, анион − 2 искаж. тетраэдра с общ. вершиной, Cr—O 1.6 (конц.), 1.8−1.9 (мост.), ∠CrOCr 115−120

	т. пл.	р. в H2O, %
Li2CrO4 · 2H2O	—	60
Na2CrO4	792	46
· 10H2O	20	—
K2CrO4	968−980	39 (20°)
(NH4)2CrO4	разл. 200	—

CaCrO4, "хроматит", · 2H2O, р. в H2O
BaCrO4↓; PbCrO4 · H2O↓, "пранит"; Ag2CrO4↓, анион − тетраэдр (d3s), Cr—O 1.60−1.67 [14]

МОЛИБДЕН, ВОЛЬФРАМ




5+ (d^1)
6+ (d^0)
M $O_2(t)$
MoO_3, иглы, св.-зел. ($\xrightarrow{t}$ желт.), $d = 4.69$
WO_3, крист., желт. $\rightleftarrows^{t}$ оранж.
летучи с паром H_2O
т. пл. 795, т. к. 1155, возг. 650, $\Delta H = -753$,
т. пл. 1473 (р), возг. 850, $\Delta H = -841$, d ~7.2
р. в щ., NH_4OH и HF; в г. – циклич. тримеры
В ромб. стр. – цепи тетраэдров [Mo — O 1.67 (конц.), 1.95 (мост.)]; за счет еще 2-х связей (2.25 – 2.33) образ. трехмерная сетка окт.; "молибдит"
· $1/3\,NH_3$, в пустотах цепочечной стр. MoO_3 [68]
Во всех модификациях (тетраг., ромб., моноკл., трикл.) – искаж. тип ReO_3, каркас окт. $[WO_6]$, W — O 1.72 – 2.16
Mo 30% H_2O_2 + L
$MoO(O_2)_2LL'$, L и L' = = H_2O, Py, $OP(NR_2)_3$, к.ч. Mo 7 (пентаг. бипир.), Mo = $O_{акс}$ 1.67; Mo — OO 1.92 – 1.98; O — O 1.47 [19]
500° (O_2) ($-NH_3-H_2O$) $(NH_4)_2MO_4$
M (t)
Mo_2O_5, крист., черно-фиол., р. в к. (t)
5.44+ $W_{18}O_{49}$, в стр. – слои кластеров $[W_6]$ [20]
5.5+ Mo_4O_{11}, сине-фиол. [20] $Mo_{17}O_{47}$
5.6+ Mo_5O_{14}
5.75+ Mo_8O_{23} гол.
5.78+ Mo_9O_{26} черн.
5.80+ $W_{20}O_{58}$, сине-фиол.
5.9+ $W_{50}O_{148}$, $W_{40}O_{118}$, красно-фиол.
$\xrightarrow{t}$ MoO_2 + MoO_3
$Mo_3O_8 \cdot H_2O$ "ильземанит"
$-H_2O$
$t(-H_2O)$
(4 – 6)+
Колл. р-ры гидратов окислов, $MoO_{3-n}(OH)_n$, n = 2 – 0
n = 1 – 0, "молибденовые сини"
4.4+ $Mo_5O_7(OH)_8$
$MoO(OH)_3$↓ кор., р. в к.
$Mo_4O_{10}(OH)_2$ | $Mo_4O_{11} \cdot x\,H_2O$ | 5.67+ $Mo_6O_{17} \cdot H_2O$ | 5.75+ $Mo_8O_{23} \cdot 8\,H_2O$
крист., син., не разл. щ. и NH_4OH, сл. восст.
SO_2; H_2S; HI; Zn; Mo; Sn^{2+}; N_2H_4
$MoO_3 \cdot 1/3\,H_2O$
$MoO_3 \cdot H_2O$↓, иглы, бц., образ. из горячих р-ров, разл. 115, в стр. α- трикл. – цепи окт. $[MoOO_{4/2}(H_2O)]$, Mo = O 1.69 – 2.28, Mo — OH_2 2.35 [13]; желт., моноკл.
$-H_2O$ (H^+, t)
$MoO_3 \cdot 2\,H_2O$↓, крист., желт., разл. 70, стр. аналог $MoO_3 \cdot H_2O$, II мол. H_2O – в пустотах решетки
$WO_3 \cdot 1/3\,H_2O$ [51]
H_2WO_4↓, крист., желт., не р. в H_2O и к., разл. 100; "тунгсит", в стр. – цепи окт. $[WOO_{4/2}(H_2O)]$, W = O 1.69, W — OH_2 2.34 [51]
$-H_2O$ (H^+, t)
$H_2WO_4 \cdot H_2O$↓, бел., "гидротунгстит"
образ. при 20°
в стр. – слои окт. $[MoO_6]$ и $[H_3O]^+$ [14]
MOH
(5.5 – 5.9)+
$WO_{3-n}(OH)_n$, n = 0.5 – 0.1, "вольфрамовые сини", оч. сильн. восст.
H^+ ⇅ OH^-
Изополимолибдаты [17]
$Na_2[H_{18}Mo_{10}O_{40}]$; $M_6[Mo_{10}O_{33}]$
$M_2[Mo_{10}O_{31}] \cdot n\,H_2O$
$M_8[Mo_{10}O_{34}] \cdot n\,H_2O$
$M_4[Mo_8O_{26}] \cdot n\,H_2O$↓
мета-("тетра"-)
$M_6[Mo_7O_{24}] \cdot 4\,H_2O$
пара-, M = NH_4, K, Rb
$Cs_2[Mo_7O_{22}]$
мета-
пара-
анионы – блоки из окт. с общ. ребрами, M — O ≈ 1.7 (конц.), 1.9 – 2.4 (мост.)
$M_2[Mo_6O_{19}]$; $Cs_2[Mo_5O_{16}]$; $M_2[Mo_4O_{13}] \cdot n\,H_2O$, р. в H_2O
$M_2[Mo_3O_{10}]$; $M_2[Mo_2O_7]$, анионы – 2 тетраэдра с общ. вершинами или цепи из тетраэдров и окт.
$M_2[MoO_4]$, M = Na (т. пл. 687), K (919), крист., бц., хор. р. в H_2O, Ag↓ (желт.), анион – тетраэдр, Mo — O 1.77
$M^{II}MoO_4$↓, M^{II} = Mg, Ca ("повеллит"), Sr, Ba, Pb ("вульфенит"), Cd, Mn – Zn и $M_3^{II}[MoO_6]$, M^{II} = Mg – Ba, окт.
$K_4[MoO_5]$, анион – триг. бипир.
Изополивольфраматы [17]
$M_6[H_2W_{12}O_{40}] \cdot n\,H_2O$, мета-, стр. аналоги гетерополианионов; $Na_{10}[W_{12}O_{41}] \cdot 28\,H_2O$, $M_{10}[W_{12}O_{36}(OH)_{10}] \cdot n\,H_2O$, пара-, анион из 4-х троек окт. с общ. вершинами, внутри тройки – общ. ребра
$(NH_4)_6H_6[W_{12}O_{42}] \cdot 10\,H_2O$
$[R_4N]_2[W_6O_{19}]$, анион – стр. аналог $[Nb_6O_{19}]^{8-}$
$M_8W_4O_{16}$, анион – стр. аналог $[Ti(OR)_4]_4$
$K_2W_3O_{10}$, каркас окт. с общ. ребрами
$M_2[W_2O_7]$, цепи из тетраэдров и окт. с общ. вершинами
$M_2[WO_4]$, M = Na (т. пл. 692), K (921); · 2 H_2O, крист., бц., оч. хор. р. в H_2O; $M^{II}/2$↓ = Ca ("шеелит"), Sr – Ra, Pb ("штольцит"), анион – тетраэдр, W — O 1.79
$M^{II}(WO_4)_n$, M = Mg, Mn, Fe – Zn, (Mn, Fe) – ("вольфрамит"), Cd, Pb } анионы – окт.
$M_6[WO_6]$, M = Li, Mg – Ba/2
H_2O_2 (30%, 0°)
$K_2[Mo_2O_2(O_2)_4(OOH)_2]$
$M_2^{I}[Mo(O_2)_4]$, M = Na, K, $[Zn(NH_3)_4]/2$, крист., красн., взр., анион – искаж. додекаэдр, стр. аналог $[Cr(O_2)_4]^{3-}$, Mo — O 1.97, O — O 1.51
20° ↓ ($-O_2$)
$K_n[Mo_xO_m(O_2)_pL_{7-m-2p}]$, L = H_2O, OOH, C_2O_4, OH, F; крист., желт., взр. (t), анион – пентаг. бипир., Mo = O 1.66, Mo — OO 1.95, O — O 1.44 – 1.47
K_2WO_n, n = 8 – 4
$K_2\{[WO(O_2)_2(H_2O)]_2O\}$, W — O 1.66 (конц.), 1.94 (мост.), 1.8 – 1.9 (— OO), ∠WOW 139 [19]
H_2; Na; W; Zn(t); MoO_3 + Mo
5+ $M^{II}(MoO_3)_2$, M^{II} = Mg – Ba
"Бронзы" – вольфраматы и молибдаты M^I и M^{II}
(5.67 – 5.74)+
K_nMoO_3, крист., n = 0.33 (красн.), 0.30 (гол.), 0.26 (красн.), полупроводники [50]
(5.1 – 5.7)+
Na_nWO_3, (0.3 ⩽ n ⩽ 0.9), крист., с мет. блеском и проводимостью; желт. (n = 0.9), красн. (0.6), сине-фиол. (0.3); в куб. стр. типа $CaTiO_3$ – сетка окт. $[WO_6]$ (ат. W^{VI} и W^V эквивалентны)
$H_mЭO_4$ ⇅ MOH
Гетерополимолибдаты и гетерополивольфраматы [20]
I. $[Э^{n+}(M_{12}O_{40})]^{(8-n)}$ = X; Э = B, Si, Ge, Ti, Zr, P, As
$H_{8-n}X$, сильн. к., хор. р. в H_2O, сп., эф., ац.; $H_4[Si(Mo_{12}O_{40})] \cdot 13\,H_2O$; $H_3[P(Mo_{12}O_{40})] \cdot 30\,H_2O$
$M_{8-n}X$, M = Li – Na, Mg/2 (р. в H_2O); $[R_4N]$↓, Cs↓, Rb↓, Ag↓, Ba/2↓, NH_4, K (иногда не р. в H_2O); в анионе – кубооктаэдр $[Mo_{12}]$ или $[W_{12}]$ (из 12 окт. $[M^{VI}O_6]$), в центре которого в тетраэдрической полости $[O_4]$ – ат. Э. Вокруг каждого из 4-х ат. O – тетраэдр $[OЭM_3^{VI}]$ (стр. Кеггина).
$(NH_4)_3[P(Mo_{12}O_{40})] \cdot n\,H_2O$↓; $K_4[Si(W_{12}O_{40})]$;
II. $(NH_4)_2H_6[Ce^{IV}(Mo_{12}O_{42})] \cdot 12\,H_2O$, в анионе – 6 гр. $[Mo_2O_9]$ (2 окт. с общ. гранью) размещены вокруг икосаэдра $[CeO_{12}]$
III. $Na_3H_6[Cr^{III}(Mo_6O_{24})]$, окт. $[CrO_6]$ – в центре плоского кольца из 6 окт. $[MoO_6]$, связанных ребрами
$MoOPO_4 \cdot 2\,H_2O$ [73]
α-, β-$K_2Mo_2O_4P_2O_7$, крист., янтарного цв., Mo — Mo 2.56 [73]
α-$K_2Mo_2O_3(PO_4)_2$; $KCsMo_2O_3(PO_4)_2$, крист., красн. [73]
$M_4[Mo_2O_4(NCS)_6]$
$K_3[WO_2(C_2O_4)_2]$
$K_3(MoO)_4(PO_4)_5$, K^+ – в туннелях, образ. $[PO_4]$ и $[MoO_6]$ [73]
$Na_2\{[MoO(C_2O_4)_2(H_2O)]_2O_2\}$, диамагн., Mo — Mo 2.51
$K_4[Mo_2O_3(NCS)_8] \cdot 4\,H_2O$, Mo — O 1.85 (мост.), 1.66 (конц.), Mo — N ~ 2.17 [49]
$K_2[MoO(NCS)_5]$
Ce^{IV}; MnO_4^-
KCN + $KBH_4(H_2O)$
$H_3[M(CN)_8] \cdot 6\,H_2O$
$K_3[M(CN)_8] \cdot n\,H_2O$, n = 0, 2, желт. (Mo), син. (W); анион – двухшапочная триг. призма, $\mu_{эфф}$ = 1.61 [24]
H_2S + NH_4OH
$Mo(NCS)_5 \cdot 2\,Me_2CO$, черн.
$Mo_2S_5 \cdot n\,H_2O$↓
$(NH_4)_2[(S_2)_2Mo(S_2)_2Mo(S_2)_2] \cdot 2\,H_2O$, крист., диамагн., Mo — Mo 2.83, к.ч. Mo 9, Mo — S 2.39 – 2.50 [52]
5.3+ $M_2W_3S_9$
$M_2W_3OS_8 \cdot 2\,H_2O$ [53]
$MoCl_5$ $HClO_4$, (0°) $MoO_2(ClO_4)_2$, разл. 90
MoO_3 H_2SO_4 (конц.) $MoO_2(SO_4)$
$MoO(SO_4)_2$, разл. H_2O; $WO(SO_4)_2$
$SO_3(SO_2Cl_2)$
MoO_2Cl_2; WCl_6
WCl_6 $HClO_4$ $WO(ClO_4)_4$ [69]
$MoO(SO_3F)_4$, масло, желт.
$W(NCS)_6 \cdot 2\,Me_2CO$, крист., черн.
$Cs[MoO_2(ClO_4)_3]$; $Cs_2[MoO_2(ClO_4)_4]$ [69]
$K_4[MoO_4(SO_4)]$; $K_2[Mo_2O_6(SO_4)]$
$K_2\{[MoO_2(C_2O_4)(H_2O)]_2O\}$, мост. гр. [Mo—O—Mo] линейна
$[MoO_4]^{2-}$
S^{2-}
$[MO_4]^{2-}$ H_2S + H^+
MoO_2S, $MoOS_2$
$MS_3 \cdot n\,H_2O$↓, кор., р. в щ., $(NH_4)_2S$ и ц. в., образ. колл. р-ры; $\xrightarrow{t}$ MS_2
OH^-
S^{2-} (медл.)
H^+
$(NH_4)_2[MO_nS_{4-n}]$, n = 1 – 4, крист., желт., разл. H_2O
S^{2-} ⇅ OH^-
$(NH_4)_2[MS_4]$, тиосоли, крист., ярко-красн., р. в H_2O, анион – тетраэдр, M — S 2.18 (Mo), 2.17 (W) [54]

$1+(d^5)$ | $2+(d^4)$ | $3+(d^3)$ | $4+(d^2)$

Кластерная диамагн. гр. **$[(M_6Г_8)X_6]$**, X = Г, OH, H_2O (ср. $Nb_6Г_8$): окт. $[M_6]$ вписан в куб $[Г_8]$, расположенный внутри "большого" окт. $[X_6]$, M — M 2.62 – 2.65, M — Г 2.4 – 2.5 (Cl), 2.6 (Br), 2.8 (I); уст. $(W_6Г_8) \ll (Mo_6Г_8)$. [55]

$Mo_3Cl_4(OH)_2 \cdot 7H_2O$ = $[(Mo_6Cl_8)(OH)_4(H_2O)_2] \cdot 12H_2O$, крист., желт.
$Mo_3Cl_5(OH) \cdot H_2O$ = $[(Mo_6Cl_8)Cl_2(OH)_2(H_2O)_2]$

Mo —$COCl_2$, H_2→ ; $[Mo(OAc)_2]_2$ —$AlCl_3$→ ; $WГ_4$ —$t,\ (-WГ_5)$→

$MoCl_2$↓(α, β), крист., желт., р. в к., NH_4OH, сп., эф.; $\xrightarrow{700°}$ Mo + $MoCl_5$; $\cdot\, n H_2O$, n = 8, 4/3	**WCl_2**, аморф. порошок, серый., неустойчив, + $H_2O \longrightarrow H_2\uparrow$
$MoBr_2$↓, крист., оранж., $\cdot\,1/3\,H_2O$, р. в щ.	**WBr_2**, крист., сине-черн., разл. 400; + $H_2O \longrightarrow H_2\uparrow$
MoI_2, крист., черн., возг. 227, $\xrightarrow{800°}$ Mo + …	**WI_2**↓, крист., оранж., разл. $H_2O\,(t)$

В стр. диамагн. $MoГ_2$ и $WГ_2$ – слои из "больших" окт. $[(M_6Г_8)Г_2Г_{4/2}]$ [21]

$MoГ_2 \cdot 1/3\,L$ = $[(Mo_6Г_8)Г_4L_2]$; L = H_2O, Py, Dipy, En; **$[\equiv MoBr_2(PR_3)_2]_2$**; [23] **$WCl_2 \cdot 2\,Thf$**

2.5+ **$Mo_2Cl_5En_4$** [20]

2.33+ **W_6Br_{14}** = $[(W_6Br_8)Br_6]$	2.67+ **W_6Br_{16}** = $[(W_6Br_8)Br_6]Br_2$, W — W 2.64, W — Br 2.56 – 2.60
W_6I_{14} 2.5+ **W_6I_{15}** [57]	

$MoI_{2.67}$ (≈ "Mo_3I_8")
$MoI_{2.87}$ (≈ "Mo_8I_{23}"), полупроводники [57]

2.25+ **$(R_4N)_2[Mo_4I_{11}]$**, анион – кластер "бабочка" $[Mo_4]$, Mo — Mo 2.54 [57]

$M_2(OAc)_4$ —КГ→

$K_4[M_2Г_8] \cdot 2H_2O$, Г = Cl, Br, анион – стр. аналог $[Re_2Cl_8]^{2-}$, Mo ≣ Mo 2.14, W ≣ W 2.26, M — Г 2.24 (Cl); 2.60 (Br)
$(NH_4)_5[Mo_2Cl_9] \cdot H_2O$, анион – двухатомный кластер
$M^IMo_3Г_7 \cdot nH_2O$ = $M^I_2[(Mo_6Г_8)Г_6] \cdot nH_2O$, M^I = H, NH_4, $[R_4N]$; Г = Cl, Br
$[PyH]_3[\equiv MoBr_3(H_2O)]_2Br$
$H_2[(W_6Cl_8)Cl_6] \cdot 8H_2O$ [56]

MCl_5 —Al + NaГ + $AlГ_3$ [5]; Mo + MCl→ ; —I_2→

$Na_2[(Mo_6Cl_8)(OR)_6]$, крист., желт., диамагн. [6]

$(R_4N)[Mo(CO)_4I_3]$

M(CO)$_6$ —КГ→

$K[M(CO)_5Г]$, Г = Cl – I, крист., желт.	**$[M(CO)_4I]_2$**, крист., диамагн., мол. – 2 окт. с общ. ребром $[I_2]$, M — Mo 3.16 [25]	**$Mo(CO)_4Г_2$**, Г = F – Br, крист., желт., неустойчивы [4]; **$Mo(CO)_3LI_2$**, L = $(MeSCH_2—)_2$

$[M(NO)_2^+Cl_2L_2]$

$MoOГ \cdot 4H_2O$, Г = F – Br
WOCl, крист., черн., не р. в к.; $\xrightarrow{450°}$ W + WO_2Cl_2 [58]
$K_2[MoCl_5(H_2O)]$, красн.

Sb_2O_3; $Г_2$; Mo —$MoГ_5$, $Г_2$→ ; WCl_2 —WCl_n (n = 4 – 6)→ ; WBr_5 —H_2 (400°)→ ; W(CO)$_6$ —I_2→

	ΔH	$\mu_{эфф}$	
MoF_3, крист., желт.	–910	—	**WCl_3**, крист., кор., не р. в к. $\xrightarrow{550°}$ WCl_2 + WCl_5
$MoCl_3$↓, крист., красн., р. в к., разл. 500	–393	0.7	
$MoBr_3$↓, черно-зел.	—	1.24	**WBr_3**
MoI_3, волокна, черн., т. пл. 900(?), $\xrightarrow{430°}$ MoI_2 + I_2	–113	1.4	**WI_3**

$MoГ_3$, нелетучи, легко окисляются; $\xrightarrow{t}$ $Mo_6Г_{12}$ + $MoГ_4\uparrow$; $\cdot\,3L$, L = NH_3, Phen, Dipy, уст к окисл., парамагн., $\mu_{эфф} \approx 3.7$. MoF_3 изостр. ReO_3 (связи M — M отсутствуют), Mo — F 1.95; стр. α-$MoCl_3$ близка $AlCl_3$, но окт. $[MoCl_6]$ сближены попарно (Mo — Mo 2.76 и 3.71); β – изостр. $FeCl_3$; в стр. $MoBr_3$ и MoI_3 – цепи окт. с общ. гранями, Mo — Mo 3.03, Mo — Br 2.57 [59]

В стр. WCl_3 и WBr_3 – мол. $[(W_6Г_{12})Г_6]$, окт. $[W_6]$ вписан в кубооктаэдр $[Cl_{12}]$, 6 ат. Cl над центрами его квадратных граней – образуют внешний окт. (ср. $[Nb_6Cl_{12}]^+$), W — W 2.92, W — $Cl_{куб}$ 2.30, W — $Cl_{окт}$ 2.52 [59]

—$KHF_2\,(t)$→

$K_3[MoF_6]$, крист., кор., т. пл. 734, парамагн., анион – окт., Mo — F 2.00	
$K_3[MoCl_6]$, крист., красн., неуст. зел.-гол. р-р; $\mu_{эфф} \approx 3.8$, окт. (d^2sp^3), Mo — Cl 2.43 – 2.48; **$M_2[MoCl_5(H_2O)]$**; **$K_3[MoBr_6]$**; **$K_3[Mo_2Г_9]$**, Г = F – Br, $\mu_{эфф} \approx 0.6 – 0.8$, стр. аналоги $K_3[W_2Cl_9]$, Mo — Mo 2.65 (Cl), 2.82 (Br); **$M_3[Mo_2Cl_8H]$**, M = Rb, Cs (раньше "$M_3[Mo_2Cl_8]$"), в анионе – гр. [Mo — H — Mo] [40]	**$K_5[W_3Cl_{14}]$**, крист., зел. (красн. р-р); **$K_3[W_2Г_9]$**, Г = Cl, Br, крист., желто-зел., $\mu_{эфф}$ = 0.47 на 1 ат. W, анион – двуядерный кластер

$Mo_2(CH_3COO)_4$ —H_2O + HCl + MCl→

$M_2(NMe_2)_6$ —ROH→

$M(OR)_3$, R = Me, Et, *i*-Pr, черн., нелетучие полимеры, парамагн.
$M_2(OR\text{-}t)_6$, крист., желто-зел., диамагн., Mo ≡ Mo 2.22; обратимо связывают CO_2 [34]

$[WCl_2(OR) \cdot 2ROH]_2$, крист., желто-зел., диамагн.

3.5+ **$(R_4N)_2[W_2Br_9]$** [43]

$[Mo(NO)_2^-Cl_2(PPh_3)_2]$ [8]
$MoГ_2(C_5H_5)_2$, диамагн.

$K_2[MoOF_4] \cdot H_2O$
$(NH_4)_5[Mo_3O_4F_9] \cdot nH_2O$ диамагн., в анионе – тр-к $[Mo_3O]$ [60]

$WOГ_4$ —$SnГ_2\,(-SnГ_4)$→

$MoOF_2$; **$MoOCl_2$**, крист., кор., не реаг с HCl, в стр. – слои окт. *транс*-$[MoO_{2/2}Cl_{4/2}]$, Mo — O 1.89, Mo — Mo 2.93, Mo — Cl 2.34 – 2.47	**WOF_2**↓, серый, не р. в щ., ц. в.; **$WOCl_2$**, крист., золотистые, возг. 500, ΔH = –832 [9]; **$WOBr_2$**; **WOI_2**

$K_4[W_2OCl_{10}]$, красн., [31] гр. [WOW] – линейна, W — O 1.87, W — Cl 2.1

MoF_5 —Si→ ; MoO_2 —CCl_4→ ; Mo —Cl_2 (1000°)→ ; $WГ_6$ —C_6H_6, Al→ ; —C_6H_6→

[10]	ΔH		
MoF_4, крист., зел., нелетучи, гигр.	–1138	**WF_4**, крист., красн., не гидрол., ΔH = –1210	
$MoCl_4$, крист., кор.-красн., возг., разл. 130, не р. в орг. р-рителях	– 479	**WCl_4**, серо-кор., нелетучи, гигр., диамагн., ΔH = –506; $\xrightarrow{500°}$ WCl_2 + WCl_5; **WCl_3Br**, зел.	
$MoBr_4$, крист., черн., неуст., $\mu_{эфф}$ = 1.28	–310	**WBr_4**, диамагн.	
MoI_4, крист., черн., т. пл. ≈ 400, неуст.	—	**WI_4**, черн.	

$MoГ_4$ и $WГ_4$ – сильн. восст., сильно гидрол. (кроме MF_4); + $H_2O \longrightarrow Mo^{III} + Mo^V$. Мол. $MoCl_4$ и $MoBr_4$ в г. – тетраэдры (d^3s), Mo — Г 2.23 (Cl), 2.39 (Br); слоистая стр. $MoCl_4$ близка стр. $FeCl_3$, Mo — Cl 2.42, Mo — Mo 3.50; $MoBr_4$, WCl_4 и WBr_4 – изостр. $NbCl_4$; $\cdot\,2\,Py$, парамагн.; $\cdot\,2\,MeCN$

Mo_2F_9, ↓150° MoF_4 + MoF_6

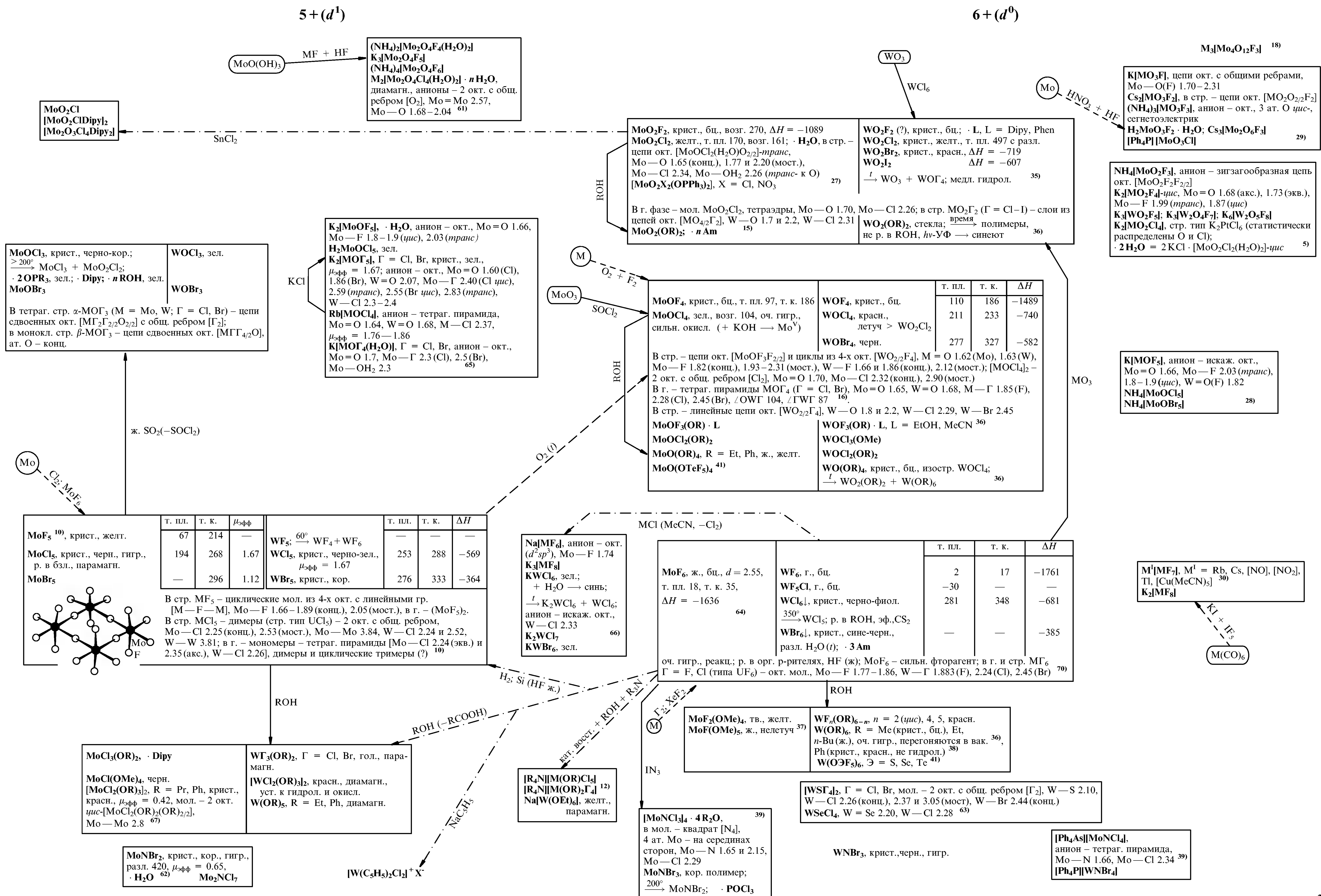
Mo(CO)$_6$ —F_2 (–75°); MoF_6 (20°)→

—$NaI\,(-I_2)$; ICl + MCl→

M_2MoF_6, крист., кор., уст. к гидрол.
M_2MoCl_6, зел.; **M_2WCl_6**, красн. } M = K – Cs, стр. тип K_2PtCl_6 [11]
M_2WBr_6, оливково-зел., слабо парамагн.; $+H_2O \longrightarrow MoOCl_5^{2-}$ + …

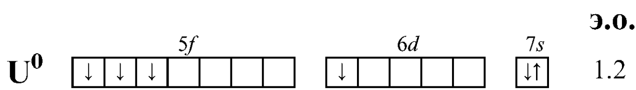
$[WCl_2(OR)_2(ROH)]_2$, зел., диамагн.

$W_4(OR)_{16}$, крист., зел. (Me, Et), стр. аналоги $[Ti(OR)_4]_4$


5+(d1)
6+(d0)
MoO(OH)3
MF + HF
(NH4)2[Mo2O4F4(H2O)2]
K3[Mo2O4F5]
(NH4)4[Mo2O4F6]
M2[Mo2O4Cl4(H2O)2] · n H2O,
диамагн., анионы – 2 окт. с общ. ребром [O2], Mo = Mo 2.57,
Mo — O 1.68 – 2.04 61)
MoO2Cl
[MoO2ClDipy]2
[Mo2O3Cl4Dipy]2
SnCl2
WO3
WCl6
Mo
HNO3 + HF
M3[Mo4O12F3] 18)
K[MO3F], цепи окт. с общими ребрами, Mo — O(F) 1.70 – 2.31
Cs2[MO3F2], в стр. – цепи окт. [MO2O2/2F2]
(NH4)3[MO3F3], анион – окт., 3 ат. O цис-, сегнетоэлектрик
H2MoO3F2 · H2O; Cs3[Mo2O6F3]
[Ph4P][MoO3Cl] 29)
MoO2F2, крист., бц., возг. 270, ΔH = −1089
MoO2Cl2, желт., т. пл. 170, возг. 161; · H2O, в стр. – цепи окт. [MoOCl2(H2O)O2/2]-транс, Mo — O 1.65 (конц.), 1.77 и 2.20 (мост.), Mo — Cl 2.34, Mo — OH2 2.26 (транс- к O)
[MoO2X2(OPPh3)2], X = Cl, NO3 27)
WO2F2 (?), крист., бц.; · L, L = Dipy, Phen
WO2Cl2, крист., желт., т. пл. 497 с разл.
WO2Br2, крист., красн., ΔH = −719
WO2I2 ΔH = −607
t ⟶ WO3 + WOГ4; медл. гидрол. 35)
В г. фазе – мол. MoO2Cl2, тетраэдры, Mo — O 1.70, Mo — Cl 2.26; в стр. MO2Г2 (Г = Cl – I) – слои из цепей окт. [MO4/2Г2], W — O 1.7 и 2.2, W — Cl 2.31
MoO2(OR)2; · n Am 15)
WO2(OR)2, стекла; время ⟶ полимеры, не р. в ROH, hν-УФ ⟶ синеют 36)
ROH
NH4[MoO2F3], анион – зигзагообразная цепь окт. [MoO2F2F2/2]
K2[MO2F4]-цис, Mo = O 1.68 (акс.), 1.73 (экв.), Mo — F 1.99 (транс), 1.87 (цис)
K3[WO2F5]; K3[W2O4F7]; K6[W2O5F8]
K2[MO2Cl4], стр. тип K2PtCl6 (статистически распределены O и Cl);
· 2 H2O = 2 KCl · [MoO2Cl2(H2O)2]-цис 5)
K2[MoOF5], · H2O, анион – окт., Mo = O 1.66, Mo — F 1.8 – 1.9 (цис), 2.03 (транс)
H2MoOCl5, зел.
K2[MOГ5], Г = Cl, Br, крист., зел., μэфф = 1.67; анион – окт., Mo = O 1.60 (Cl), 1.86 (Br), W = O 2.07, Mo — Г 2.40 (Cl цис), 2.59 (транс), 2.55 (Br цис), 2.83 (транс), W — Cl 2.3 – 2.4
Rb[MOCl4], анион – тетраг. пирамида, Mo = O 1.64, W = O 1.68, M — Cl 2.37, μэфф = 1.76 – 1.86
K[MOГ4(H2O)], Г = Cl, Br, анион – окт., Mo = O 1.7, Mo — Г 2.3 (Cl), 2.5 (Br), Mo — OH2 2.3 65)
KCl
MoOCl3, крист., черно-кор.; > 200° ⟶ MoCl3 + MoO2Cl2; · 2 OPR3, зел.; · Dipy; · n ROH, зел.
MoOBr3
WOCl3, зел.
WOBr3
В тетраг. стр. α-MOГ3 (M = Mo, W; Г = Cl, Br) – цепи сдвоенных окт. [MГ2Г2/2O2/2] с общ. ребром [Г2]; в монокл. стр. β-MOГ3 – цепи сдвоенных окт. [MГГ4/2O], ат. O – конц.
M
O2 + F2
MoO3
SOCl2
т. пл. | т. к. | ΔH
MoOF4, крист., бц., т. пл. 97, т. к. 186
WOF4, крист., бц. 110 186 −1489
MoOCl4, зел., возг. 104, оч. гигр., сильн. окисл. (+ KOH ⟶ MoV)
WOCl4, красн., летуч > WO2Cl2 211 233 −740
WOBr4, черн. 277 327 −582
В стр. – цепи окт. [MoOF3F2/2] и циклы из 4-х окт. [WO2/2F4], M = O 1.62 (Mo), 1.63 (W), Mo — F 1.82 (конц.), 1.93 – 2.31 (мост.), W — F 1.66 и 1.86 (конц.), 2.12 (мост.); [MOCl4]2 – 2 окт. с общ. ребром [Cl2], Mo = O 1.70, Mo — Cl 2.32 (конц.), 2.90 (мост.)
В г. – тетраг. пирамиды MOГ4 (Г = Cl, Br), Mo = O 1.65, W = O 1.68, M — Г 1.85 (F), 2.28 (Cl), 2.45 (Br), ∠OWГ 104, ∠ГWГ 87 16).
В стр. – линейные цепи окт. [WO2/2Г4], W — O 1.8 и 2.2, W — Cl 2.29, W — Br 2.45
MoOF3(OR) · L
WOF3(OR) · L, L = EtOH, MeCN 36)
MoOCl2(OR)2
WOCl3(OMe)
MoO(OR)4, R = Et, Ph, ж., желт.
WOCl2(OR)2
MoO(OTeF5)4 41)
WO(OR)4, крист., бц., изостр. WOCl4; t ⟶ WO2(OR)2 + W(OR)6 36)
ROH
MO3
K[MOF5], анион – искаж. окт., Mo = O 1.66, Mo — F 2.03 (транс), 1.8 – 1.9 (цис), W = O(F) 1.82
NH4[MoOCl5]
NH4[MoOBr5] 28)
ж. SO2(−SOCl2)
O2 (t)
Mo
Cl2; MoF6
т. пл. | т. к. | μэфф
MoF5 10), крист., желт. 67 214 —
MoCl5, крист., черн., гигр., р. в бзл., парамагн. 194 268 1.67
MoBr5 — 296 1.12
т. пл. | т. к. | ΔH
WF5; 60° ⟶ WF4 + WF6 — — —
WCl5, крист., черно-зел., μэфф = 1.67 253 288 −569
WBr5, крист., кор. 276 333 −364
В стр. MF5 – циклические мол. из 4-х окт. с линейными гр. [M — F — M], Mo — F 1.66 – 1.89 (конц.), 2.05 (мост.), в г. – (MoF5)2.
В стр. MCl5 – димеры (стр. тип UCl5) – 2 окт. с общ. ребром, Mo — Cl 2.25 (конц.), 2.53 (мост.), Mo — Mo 3.84, W — Cl 2.24 и 2.52, W — W 3.81; в г. – мономеры – тетраг. пирамиды [Mo — Cl 2.24 (экв.) и 2.35 (акс.), W — Cl 2.26], димеры и циклические тримеры (?) 10)
Mo
F
MCl (MeCN, −Cl2)
Na[MF6], анион – окт. (d2sp3), Mo — F 1.74
K3[MF8]
KWCl6, зел.; + H2O ⟶ синь; t ⟶ K2WCl6 + WCl6; анион – искаж. окт., W — Cl 2.33
K2WCl7 66)
KWBr6, зел.
т. пл. | т. к. | ΔH
MoF6, ж., бц., d = 2.55, т. пл. 18, т. к. 35, ΔH = −1636 64)
WF6, г., бц. 2 17 −1761
WF5Cl, г., бц. −30 — —
WCl6↓, крист., черно-фиол. 281 348 −681
350° ⟶ WCl5; р. в ROH, эф., CS2
WBr6↓, крист., сине-черн., разл. H2O (t); · 3 Am — — −385
оч. гигр., реакц.; р. в орг. р-рителях, HF (ж); MoF6 – сильн. фторагент; в г. и стр. MГ6 Г = F, Cl (типа UF6) – окт. мол., Mo — F 1.77 – 1.86, W — Г 1.883 (F), 2.24 (Cl), 2.45 (Br) 70)
MI[MF7], MI = Rb, Cs, [NO], [NO2], Tl, [Cu(MeCN)5] 30)
K2[MF8]
KI + IF5
M(CO)6
H2; Si (HF ж.)
ROH
ROH (−RCOOH)
кат. восст. + ROH + R3N
Г2; XeF2
M
ROH
IN3
NaC5H5
MoCl3(OR)2, · Dipy
MoCl(OMe)4, черн.
[MoCl2(OR)3]2, R = Pr, Ph, крист., красн., μэфф = 0.42, мол. – 2 окт. цис-[MoCl2(OR)2(OR)2/2], Mo — Mo 2.8 67)
WГ3(OR)2, Г = Cl, Br, гол., парамагн.
[WCl2(OR)3]2, красн., диамагн., уст. к гидрол. и окисл.
W(OR)5, R = Et, Ph, диамагн.
[R4N][M(OR)Cl5]
[R4N][M(OR)2Г4] 12)
Na[W(OEt)6], желт., парамагн.
MoF2(OMe)4, тв., желт.
MoF(OMe)5, ж., нелетуч 37)
WFn(OR)6−n, n = 2 (цис), 4, 5, красн.
W(OR)6, R = Me (крист., бц.), Et, n-Bu (ж.), оч. гигр., перегоняются в вак. 36),
Ph (крист., красн., не гидрол.) 38)
W(OЭF5)6, Э = S, Se, Te 41)
[WSГ4]2, Г = Cl, Br, мол. – 2 окт. с общ. ребром [Г2], W — S 2.10, W — Cl 2.26 (конц.), 2.37 и 3.05 (мост), W — Br 2.44 (конц.)
WSeCl4, W = Se 2.20, W — Cl 2.28 63)
MoNBr2, крист., кор., гигр., разл. 420, μэфф = 0.65, · H2O 62) Mo2NCl7
[W(C5H5)2Cl2]+X−
[MoNCl3]4 · 4 R2O, 39)
в мол. – квадрат [N4], 4 ат. Mo – на серединах сторон, Mo — N 1.65 и 2.15, Mo — Cl 2.29
MoNBr3, кор. полимер; 200° ⟶ MoNBr2; · POCl3
WNBr3, крист., черн., гигр.
[Ph4As][MoNCl4], анион – тетраг. пирамида, Mo — N 1.66, Mo — Cl 2.34 39)
[Ph4P][WNBr4]

УРАН

э.о.



1.2

3+ (f^3 или f^2d^1)

Радиоактивный ряд U — Ra (A = 4n + 2)

$^{238}_{92}U \xrightarrow[\alpha]{} {}^{234}_{90}Th \xrightarrow[\beta^-,\gamma]{} {}^{234}_{91}Pa \xrightarrow[\beta^-,\gamma]{} {}^{234}_{92}U \xrightarrow[\alpha]{} {}^{230}_{90}Th$

$4.51 \cdot 10^9$ лет; 99.27 % в минералах; $2.48 \cdot 10^5$ лет; 0.0056 %

Ряд Ac (A = 4n + 3)

$^{235}_{92}U$ ("AcU") $\xrightarrow[\alpha]{} {}^{231}_{90}Th$ ...

$7 \cdot 10^8$ лет; 0.72 % в минералах, ядерное горючее

4+ (f^2 или f^1d^1)

U —H_2O ($-H_2-UH_3$)→ **UO_{2+x}**, крист., черно-кор., иногда пирофорны, т. пл. 2850, возг. 1400, $\Delta H = -1083$, р. в к., хим. инертны, "уранинит", стр. тип CaF_2 (к. ч. U 8), U — O 2.37 (+ ThO_2, "бреггерит"; + Ln_2O_3, "клевеит")

UO_{2+x} —O_2 (220°)→ 4.5+ **U_4O_9**, крист., черн.; —1125°→ 4.66+ **U_3O_7**, метастаб. фазы (α, β); ←UO_2; H_2 (900°); CO (750°)

$U(OH)_4$↓, св.-зел., р. в к., восст. —($-H_2O$)→ UO_{2+x}; ←OH^-

Уранаты (IV) **$M^{II}UO_3$**, крист., черно-кор., M = Ca – Ba ← H_2 (500°) ← $M^{II}_3UO_6$

U(OH)$_2$SO$_4$
$UO(RCOO)_2 \cdot nH_2O$, крист., зел. [26)]
$U(IO_3)_4$
$U(SO_4)_2 \cdot nH_2O$, n = 4, 8, крист., зел., в стр. – $[UO_4(H_2O)_4]$ – антипризма Архимеда, U — O 2.36
$U(NO_3)_4$, хор. р. в H_2O; **$U(PO_3)_4$** [26)]
$U(HCOO)_4$, $\mu_{эфф}$ = 3.27 [1)]
$U(CH_3COO)_4$, нити, зел., в стр. – цепи двухшапочных антипризм (к. ч. U 10), U — O 2.52 и 2.80
$U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$
$USiO_4$, "коффинит"

EtOH + H_2SO_4 ($h\nu$-B)

—(COOK)$_2$→ **$Cs_2[U(NO_3)_6]$**; **$K_4[U(C_2O_4)_4] \cdot 4H_2O$**, крист., темно-зел., к. ч. U 10, U — O 2.37 – 2.58 [29)]; **$Ba_2[U(C_2O_4)_4] \cdot 8H_2O$**, крист., красно-фиол.

UCl_4 → **$U_2O_2Cl_5$** [30)]

$M[U(SO_4)_2] \cdot nH_2O$, крист., кор., к. ч. U 9, U — O 2.4 – 2.6 [24)]

UO_2Cl_2 —кат. восст. (H_2SO_4, 0°)→; —(COOH)$_2$ ($h\nu$-B)→

U, мет., серебристо-бел., оч. тв., ковкий, желтеет на возд., затем чернеет, мелкораздробленный – пирофорен, т. пл. 1134, т. к. ~4200, р. в к., (MOH + H_2O_2), пассивир. конц. HNO_3
$E_0 U^{3+}/U_{тв} = -1.80$, $E_0 U^{4+}/U_{тв} = -1.17$
α-, ромб. (искаж. гексаг. пл. упак.), d = 19.12, к. ч. 4 + 8
a = 2.85, b = 5.86, c = 4.95
↓ 662°
β-, тетраг., слоистая стр., d = 18.11, хрупок, a = 10.59, c = 5.63
↓ 772°
γ-, куб. (тип α-Fe), стабилизируется при 20° при сплавлении с Cr или Mo, d = 18.06, пластичен, a = 3.52, U — U 3.05

← Ca ← UCl_4; UF_3
← Ba; кат. восст. ← UF_4; KUF_5
← t ← UCl_4

UOCl, $\Delta H = -834$; **UOBr**; **UOI** — $\mu_{эфф}$ = 3.4 – 3.7 [22)]
$U_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$
UPO_4, крист., кор.
$U(HCOO)_3$, крист., зел. [22)]
← HX + Zn/Hg ← UCl_4

$UOF_2 \cdot H_2O$
$UOCl_2$, $\Delta H = -1069$, в стр. к. ч. U 7, 8 и 9 (додекаэдр без одной вершины, додекаэдр, трехшапочная призма), U — O 2.17 – 2.40, U — Cl 2.66 – 3.15; $\mu_{эфф}$ = 2.73
$UOBr_2$, крист., желт.; $\overset{t}{\rightleftarrows} O_2 + UГ_4$ [1)]
UOI_2

← O_2

UO_3 — C + CCl_2F_2 (фреон-12) →

NaU_2Cl_6, крист., бронзового цв., проводник [36)] ← Na

	т. пл.	т. к.	ΔH
UF_3, крист., фиол., стр. тип LaF_3	1495	2300	−1444
UCl_3, иглы, зел. или красн., гигр.; $\xrightarrow{t}$ UCl_2 + UCl_4 + UCl_5; в гексаг. стр. – искаж. пл. упак. Cl, к. ч. U 9 (триг. призма с центрированными гранями)	835	1780	−891
UBr_3, крист., красн., стр. тип UCl_3	730	—	−761
UI_3, крист., черн., стр. тип $PuBr_3$, U — I 3.16 – 3.24 [17)]	680	~1750	−573
· **4L**, L = Thf, Py, мол – пентаг. бипир. [17)]			

UH_3 — HCl (300°) →

$MUCl_4 \cdot 4H_2O$, M = K, NH_4, к. ч. U 9 или 8, U — Cl 2.93, U — O 2.55 [25)]
K_2UCl_5
K_3UCl_6, фиол.
KU_2Cl_7, кор.; + $H_2O \longrightarrow U^{IV}$; $\mu_{эфф}$ = 3.7 [24)]

← Al; H_2 (t)

	т. пл.	т. к.	ΔH
UF_4↓, крист., зел., ПР = 10^{-22}, стр. тип ZrF_4, в г. U — F 2.07; · **H_2O**	1036	1450 (возг.)	−1897 / −1910
UCl_4, крист., зел., оч. гигр., р. в орг. р-рителях, в тетраг. ионной стр. – 2 пересекающихся тетраэдра $[UCl_4]$, к. ч. U 4 + 4, U — Cl 2.41 (конц.), 3.09 (мост.) (в г. – 2.53)	590	792	−1023
UBr_4, крист., кор., в стр. – цепи пентаг. бипир. $[UBrBr_{6/2}]$, сочлененных экв. ребрами, U — Br 2.16 (акс.), 2.8 – 2.9 (экв.) (в г. – 2.66) [15)]	519	766 с разл.	−899
UI_4, крист., черн., цепи окт. U — I 2.92 (конц.), 3.10 (мост.) [27)]	разл. 520	—	−527

$U(Dipy)_n$, n = 3, 4, темно-зел. иглы, окисл. на возд., в стр. $[UN_8]$ – искаж. куб., U — N 2.48 [19)]
← Li_2Dipy (ТГФ) ← UCl_4

$U(BH_4)_3$, крист., красно-кор., нелетучи, взр. на возд. ← 100° ←
$U(BH_4)_4$, крист., темно-зел., возг., р. в эф, гидрол., · **R_2O** [28)]
$U(BH_4)_3(BH_3CH_3)$, крист., летучи
$U(OR)_4$, R = Me, Et, крист., св.-зел.
↑ ROH
$U(NEt_2)_4$
$U[Al(OPr\text{-}i)_4]_4$, крист., зел., гигр., возг., т. к. 270
$U(C_5H_5)_4$, ураноцен, крист., красн., не гидрол., разл. 250
$[U(C_5H_5)_3]^+Cl^-$, крист., темно-красн.

$(NH_4)U_3F_{13}$, к. ч. U 9 (трехшапочная триг. призма), U — F 2.18 – 2.48
KU_2F_9
$(NH_4)_4[UF_8]$, анион – антипризма
$M_3[UF_7]$, крист., зел., анион – пентаг. бипир., U — F 2.26
$M_2[UF_6]$, крист., зел., в стр. – цепи искаж. додекаэдров, U — F 2.18 – 2.42 (K), триг. антипризма (Na)
$LiUF_5$, в стр. – слои из $[UF_{8/2}F]$, U — F 2.2 – 3.4
$Ba_2[UCl_8]$
$M_2[UCl_6]$, анион – окт., U — Cl 2.62
$M_2[UBr_6]$, M = Rb, Cs, стр. тип K_2PtCl_6, U — Br 2.27
$[R_4N]_2[UI_6]$ [2)]

4.25+ 4.5+ **U_4F_{17}**, **U_2F_9**, крист., черн., $\Delta H = -7610$ и −3910
← (300°); (200°); XeF_2 (20°); UF_6; UO_2Cl_2 (t)
UF_6 (100°); F_2; Cl_2 (520°) →

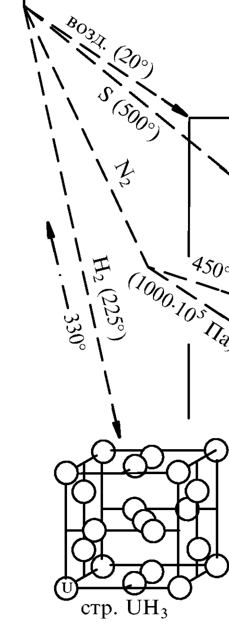
$[R_4N]_4[U(NCS)_8]$ [21)]

возд. (20°); S (500°); N_2; 450°; (1000·10^5 Па); H_2 (225°); 330°

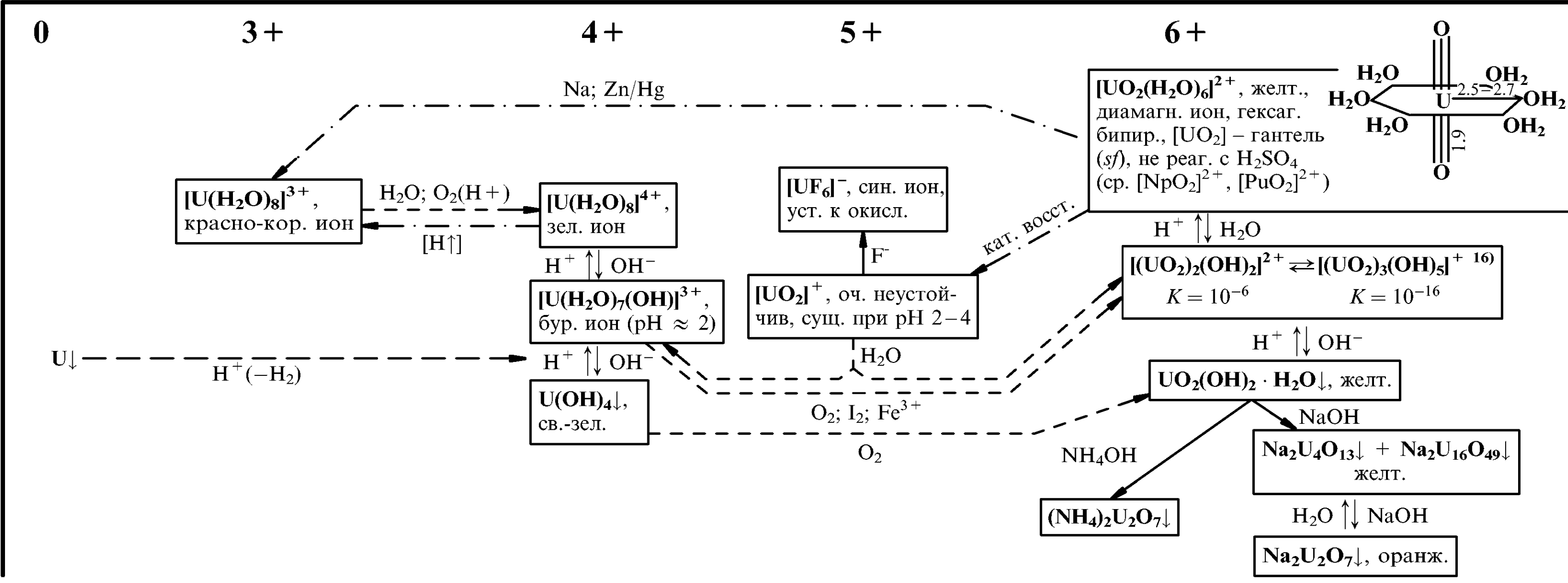
U(O,N,C) (раньше "UO"), оксокарбонитрид, тв. р-р, металлоподобная фаза, сущ. на поверхности U
UOS ← C (графит) + H_2S (1100°) ← U_3O_8
US_2, крист., черн., т. пл. 1850, р. в к., $\gamma \xrightarrow{425°} \beta \xrightarrow{1350°} \alpha$
US_3, полисульфид, крист., черн., р. в конц. HNO_3
U_2S_3; **U_3S_5** ← H_2S (1300°) ← U_3O_8
US, крист., желт., т. пл. 2460, р. в к., $\Delta H = -377$, стр. тип NaCl
USe_2 [23)]
UN, порошок, серый, окисляется на возд., т. пл. 2850 (p), разл. > 1900, $\Delta H = -288$, не р. в к., стр. тип NaCl, U — N 2.45; **U_3N_4**; **U_2N_3**, $\Delta H = -707$
UN_2, крист., черн., стр. тип CaF_2

UP, т. пл. 2850, **U_3P_4**, **U_2P_3**, **UP_2**, черн.

UC, крист., фиол., т. пл. 2400, стр. тип NaCl, $\Delta H = -88$ ← C (t) ← U_3O_8
U_2C_3, $\Delta H = -205$
UC_2, крист., красн., гидрол., т. пл. 2350, $\Delta H = -163$, стр. тип CaC_2, C ═ C 1.34
USi_2, т. пл. 1700; **U_3Si_2**, т. пл. 1665
UH_{3-x}, крист., черн., хрупкие, разл. 330, $\Delta H = -125$, проводник, воспл. на возд., разл. к.; + $H_2O \xrightarrow{350°} UO_2 + H_2$; β-, куб., d = 10.9, в стр. – тетраэдры $[UH_4]$ и икосаэдры $[UH_{12}]$, U — H 2.32, U — U 3.3 ↓ < −100°
α-, куб., ферромагн., d = 11.11



стр. UH_3



$5+(f^1$ или $d^1)$

$6+(f^0d^0)$

(U) $O_2(t)$, воспл.

$KHCO_3 + H_2O(t)$ — $K_4[UO_2(CO_3)_3]$

$UO_{2.6}$, метастаб. фаза, парамагн. (1 неспаренный эл.)

$U_{13}O_{34}$, **$U_{11}O_{29}$**, стаб. фазы

5.33+
U_3O_8, крист., черно-зел., d = 8.3, разл. 1450, ΔH = −3584,
+ $HNO_3 \longrightarrow U^{4+} + [UO_2]^{2+}$,
α-, в стр. – цепи пентаг. бипир.
U — O 2.07–2.23 (6 ат.) 2.44 и 2.71 (1 ат.)
1350°
β-, 2 ат. U с к. ч. 7 и 1 окт. U — O 1.89–2.40

5.8+
$UO_{2.9}$, метастаб. фаза

O_2 (> 200°)

> 450°

M_2CO_3 (t)

Уранаты (V)
Li_7UO_6, крист., зел.
Li_3UO_4, крист., желт.
$LiUO_3$, крист., фиол.

H_2

t

$Cs_2U_4O_{12}$ [6]
$Cs_2U_9O_{27}$

$UO_2(NO_3)_2$
$(NH_4)_2U_2O_7$
t

UO_3, крист., оранж., 7 крист. форм и 1 аморф., ΔH = −1230. В стр. α-UO_3 – слои из $[(UO_2)O_6]$, связаны цепями U — O — U –; U — O 1.8–2.4 [32]

400°

H_2O

$H_2U_2O_7$, крист., св.-желт.
↑ 160°
$UO_2(OH)_2$↓, урановая к., крист., желт. или аморф. ос.,
ПР = 10^{-22}; р. в к.; α-, слоистая стр., $[UO_2]$ наклонены к плоскости слоя под ∠70°, U≡O 1.71, U — OH 2.5; β-, слои окт. $[UO_2(OH)_4]$ с общ. вершинами; γ-, – с общ. ребрами $(OH)_2$, "янтинит"
↑ 100°
· **H_2O**, "шопит", "масюйит"; · **2/3 H_2O** "беккерелит"

$UO_2(NO_3)_2$

H_2O_2 (pH ∼ 3)

$UO_2(O_2) \cdot nH_2O$↓, [33] желт., n = 4 ("штудтит"), 2 ("меташтудтит")

H_2O_2 (pH ≫ 7)

H_2O + MOH

Пероксоуранаты
$Na_4[UO_2(O_2)_3] \cdot 9H_2O$, U=O 1.86, U — OO 2.28, O — O 1.5
$K_4UO_6 \cdot 6H_2O$
$M_4U_2O_{10} \cdot nH_2O$, крист., красн.
$Na_2U_2O_9 \cdot 7H_2O$↓
$M_4[UO_2(O_2)(CO_3)_2]$, гексаг. бипир. [35]

Уранаты (VI), $M_2O_n \cdot mUO_3$↓ [6]
$M_3^{II}UO_6$, оранж.; **Li_6UO_6**, анион – окт., U — O 2.09
Na_4UO_5, **$M_2^{II}UO_5$**, красн., мезоуранаты; **M_2UO_4**; **$MgUO_4$**, желт., в стр. – цепи окт. $[(UO_2)O_{4/2}]$ с общ. ребрами или вершинами, U=O 1.92, U — O 2.50
$Na_2U_2O_7$, "кларкит", оранж.; **$(NH_4)_2U_2O_7$**, желт., U — O 2.0–2.3
$K_2U_4O_{13}$; **$PbU_4O_{13} \cdot 5H_2O$**, "фурмарьерит"; **$Cs_2U_5O_{16}$**,
$K_4U_5O_{17}$; **$M_2U_6O_{19} \cdot 11H_2O$**, M = K ("кампреньясит"), Ba/2 ("бильетит")
$M_2U_7O_{22}$, крист., желт.; **$Pb_3U_8O_{27} \cdot 4H_2O$**, "кюрит"
$Cs_2U_{15}O_{46}$; **$Cs_2U_{16}O_{49}$**

MOH

H_2O (t)
$(NH_4)_2CO_3$

$K[UO_3F]$↓, крист., оранж., · **2 CH_3COOH**, разл. 400

$U_5O_{12}Cl$ [3]
UO_2F
UO_2Cl, $\mu_{эфф}$ = 1.36, $\xrightarrow{t}$ $UOCl_2$ + Cl_2
UO_2Br, в стр. – слои пентаг. бипир., U — O 2.05–2.30, U — Br 2.94 [3]

	ΔH
$UOCl_3$, крист., кор., р. в сп., ац.	−1188
$UOBr_3$, крист., красно-кор.	−988
UOI_3	−853

$UO(OR)_3$

NH_3 + ROH

$[R_4N]_2[UOF_5]$
$[PyH]_2[UOCl_5]$
$[R_4N]_2[UOBr_5]$ [13]

[5]	т. пл.	ΔH
UF_5↓, крист., бц. (окрашены за счет примесей) $\xrightarrow{>150°}$ UF_6 + U_2F_9 + U_4F_{17}, оч. реакц.; + $H_2O \longrightarrow UF_4 + UO_2F_2$;		
α-, тетраг., в стр. – линейные цепи окт. с общ. вершинами;	287 (p)	−2030
β-, тетраг., трехмерная сетка восьмивершинников, т. к. 530, U — F 1.96–2.32	348	—
UCl_5, иглы, красно-кор., гигр., $\xrightarrow{120°}$ UCl_4 + UCl_6; + $H_2O \longrightarrow UCl_4 + UO_2Cl_2$; в монокл. и трикл. стр. – димерные мол. (2 окт. с общ. ребром), U — Cl 2.43 (конц.), 2.70 (мост.)	320 (p)	−1041
UBr_5, крист., черно-кор., $\xrightarrow{80°}$ UBr_4 + Br_2; в стр. – димеры из 2-х окт., U — Br 2.58–2.81	—	−858

HF

$M_3[UF_8]$; **$M_2[UF_7]$**
$Cs[UF_6]$, крист., син., анион – окт., U — F 2.06
$HUF_6 \cdot nH_2O$, n = 2.5, 1.25, зел., уст. к окисл.; + $H_2O \longrightarrow UF_4$↓ + UO_2F_2
$[R_4N]_3[UCl_8]$
$M[UCl_6]$, M = NO, $[PCl_4]$ [4]

$[U^VF_4][U^{VI}OF_5]$
$(UO_2)_2Cl_3$ [31]

UO_2 — HNO_3
U; UO_3 — N_2O_4

$(NH_4)_2S$

Соли уранила, $[O{=}U{=}O]^{2+}$, крист., желт., флуоресцирующие, U=O 1.61–1.93, U — O 2.3–2.4

$UO_2(ClO_4)_2$ $\xleftarrow{270°}$ · **6 H_2O**, т. пл. 185
$UO_2(SO_4)$ $\xleftarrow{175°}$ · **nH_2O**, n = 2.5, 3.5, в стр. – цепи пентаг. бипир. $\xrightarrow{H_2SO_4}$
$UO_2(SeO_4)$ · **4 H_2O** [14]
$UO_2(NO_3)_2$ · **6 H_2O**, т. пл. 60, р. в сп., эф. (экстрагируется эф. из р-ров в HNO_3), · **2 H_2O**, т. пл. 179, · **$n(C_2H_5)_2O$**, т. пл. 45 (n = 2); 2 (n = 4) · **2 NO_2**
$(UO_2)_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$; **$(UO_2)(H_3O)PO_4 \cdot 3H_2O$**
$(UO_2)(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$ [20]; **$(UO_2)H(PO_3)_3$**
$(UO_2)_3(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$, "трегерит"
$UO_2(CO_3)$↓, разл. 500, "резерфордин"
$UO_2(CH_3COO)_2$, разл. 300 $\xleftarrow{110°}$ · **2 H_2O**
$UO_2(C_2O_4) \cdot 3H_2O$↓

	ΔH
UO_2F_2, т. пл. 1303, в стр. – гексаг. бипир. $[UO_2F_6]$; мало дис., $K_1 = 10^{-4}$, $K_2 = 10^{-5}$, $\xrightarrow{700°}$ $UF_6 + U_3O_8 + O_2$ [34]	−1636
UO_2Cl_2, т. пл. 578; · **nH_2O**, n = 3, 1; · **nNH_3**, n = 10.5–1 [34]	−1255
UO_2Br_2	−1159

$UO_2(OR)_2$, R = Me, i-Pr, Ph (красн.)
UO_2S↓, кор., р. в CH_3COOH; + O_2 + $H_2O \longrightarrow UO_2(OH)_2$

$[NO_2][UO_2(ClO_4)_3]$, $\xrightarrow{150°}$ $UO_2(ClO_4)_2$ [12]
$H_2[UO_2(SO_4)_2] \cdot nH_2O$, n = 2; 6 [12]
$M_2[UO_2(SO_4)_2(H_2O)_2]$; **$M_4[UO_2(SO_4)_3]$**; **$M_2[UO_2(SO_3)_2] \cdot nH_2O$** [12]
$M[UO_2(NO_3)_3]$; **$Cs_2[UO_2(NO_3)_4]$** [20]
$M[UO_2(PO_4)_m] \cdot nH_2O$, M = H, Li–K, Mg ("салеит"), Ca ("отунит"), Cu ("торбернит"), Pb ("парсонсит") [20]
$M[UO_2(AsO_4)_n] \cdot mH_2O$; **$H_2[(UO_2)_2(AsO_4)_2] \cdot 8H_2O$** [20]
$M_2[(UO_2)_2(VO_4)_2] \cdot nH_2O$, M = K ("карнотит"), Ca/2 ("тюямунит")
$(NH_4)_4[X] \cdot 2H_2O$; **$Ca_2[X] \cdot 10H_2O$**, "ураноталлит"; **$Mg_2X \cdot 18H_2O$**; X = $[UO_2(CO_3)_3]$, гексаг. бипир. [7]
$Na[UO_2(CH_3COO)_3]$, анион – гексаг. бипир.
$NaMg[UO_2(CH_3COO)_3]_3 \cdot 9H_2O$↓; **$MZn[UO_2(CH_3COO)_3]_3 \cdot 6H_2O$**↓, M = Li, Na
$Na_2[UO_2(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$, в анионе – пентаг. бипир. $[UO_7]$
$(NH_4)_4[UO_2(C_2O_4)_3]$, анион – гексаг. бипир.,
$(H_3O)_2[Ca(UO_2)_2(SiO_4)_2] \cdot 2H_2O$, "уранофан" [7]
$Cs_2[(UO_2)_2F_6(H_2O)_2]$, анион – 2 пентаг. бипир. с общ. ат. или ребром $[F_2]$ [8]
$M_3[(UO_2)_2F_7]$; **$M_4[(UO_2)_2F_8]$**; **$K_5[(UO_2)_2F_9]$**, анион – 2 пентаг. бипир. $[UO_2F_5]$ с общ. ат. $F_{экв}$ [8]
$K_2[(UO_2)_3F_8(H_2O)] \cdot 3H_2O$ [8]
$Cs_2[UO_2F_4]$; **$K_3[UO_2F_5]$**, анион – пентаг. бипир.
$M_2[UO_2Cl_4]$, анион – тетраг. бипир. с акс. $[UO_2]$, U — Cl ≈2.6;
$Cs[(UO_2)_2Cl_5]$, в стр. – каркас пентаг. бипир. [12]
$M_2[UO_2Br_4]$, M = Cs, $[R_4N]$, анион – сплющенный окт., U — Br 2.8 [9]
$[R_4N]_2[UO_2(OPh)_4]$

$[UO_2F_5]^{3-}$: O, U, F; 1.75; 2.24

UOF_4, крист., оранж., гигр., $\xrightarrow{150°}$ UF_6 + UO_2F_2; + $H_2O \longrightarrow UO_2F_2$ [10] $\xrightarrow[MF\ (SO_2)]{}$ **$M[UOF_5]$**, M = NH_4, K–Cs, анион – искаж. окт. (Cs) или цепи додекаэдров (K, Rb) [10]

$U(SO_3)F_4$, оранж., разл. 90° [10]; **$U(OЭF_5)_6$**, Э = S, Se, Te

UF_4 — F_2 + Cl_2; XeF_2; $O_2(800°, -O_2F_2)$

HF ($-Cl_2$, $-HCl$)

УФ ($-F_2$); $-Cl_2$(150°)

	т. пл.	т. к.	ΔH
UF_6, крист., бц., гигр., р. в $C_2H_4Cl_2$, эф., разл. сп., мол. – искаж. окт.; U — F 1.98 (г. и стр. [14]); окисл.: + HBr ⟶ Br_2 + UF_4 + HF	64 (p) возг. 56	57 возг.	−2180
UCl_6, крист., темно-зел., р. в CCl_4, в мол. стр. – искаж. гексаг. пл. упак. Cl, U – в окт. пустотах, U — Cl 2.41–2.51 [11]	177 с разл.	—	−1068

NaOR ↓

$(NH_4)_4[UF_{10}]$
$Na_3[UF_9]$, крист., желт., гигр., разл. 300
$M_2[UF_8]$, M = Na–Cs, анион – искаж. восьмивершинник
$M[UF_7]$, M = Na, $[NO]^+$, $[NO_2]^+$, анион – пентаг. бипир., U — F 1.76 и 2.24 [18]

$UF_3(SO_3F)_2$
$UF_2(SO_3F)_3$, крист., зел., разл. 86, $\mu_{эфф}$ = 1

$[UF_4]^+[SbF_6]^-$, к. ч. U 8 (додекаэдр), U — F 1.95 (конц.), 2.31–2.66 (мост.) [5]

$U(OR)_n\Gamma_{5-n}$, ж., зел. (Г = Cl) или кор. (Г = Br)
↓ NaOR
$U(OR)_5$, крист., кор. (R = Me) или ж. (R = Et), перегоняются в вак.

$M[U(OR)_6]_n$, M = Na, Ca, Al, крист., зел., возг. в вак.

$(PhCH_2O—)_2$

$U(OR)_6$, R = Et, i-Pr, ж., темно-красн., перегоняются в вак.

э.о.

Np 1.3
др. **An** 1.6

		5f	6d	7s
Нептуний *)	$_{93}$**Np**^{0}	↓ ↓ ↓ ↓ □ □ □	↓ □ □ □ □	↓↑
Плутоний	$_{94}$**Pu**^{0}	↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ □	□ □ □ □ □	↓↑
Америций	$_{95}$**Am**^{0}	↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓	□ □ □ □ □	↓↑
Кюрий	$_{96}$**Cm**^{0}	↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓	↓ □ □ □ □	↓↑
Берклий	$_{97}$**Bk**^{0}	↓↑ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓	↓ □ □ □ □	↓↑
Калифорний	$_{98}$**Cf**^{0}	↓↑ ↓↑ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓	↓ □ □ □ □	↓↑
Эйнштейний	$_{99}$**Es**^{0}	↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓ ↓ ↓	□ □ □ □ □	↓↑
Фермий	$_{100}$**Fm**^{0}	↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓ ↓	□ □ □ □ □	↓↑
Менделевий	$_{101}$**Md**^{0}	↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓	□ □ □ □ □	↓↑
Нобелий	$_{102}$**No**^{0}	↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑	□ □ □ □ □	↓↑
Лоуренсий	$_{103}$**Lr**^{0}	↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑	↓ □ □ □ □	↓↑

Резерфордий	$_{104}$**Rf**	**Борий**	$_{107}$**Bh**
Дубний	$_{105}$**Db**	**Хассий**	$_{108}$**Hs**
Сиборгий	$_{106}$**Sg**	**Мейтнерий**	$_{109}$**Mt**

*) или $5f^57s^2$

PuF_4, NpF_4, AmF_3, CmF_3 —(Ca, Ba)→ Np, Pu, Am, Cm

AnF_3, An_2O_3 —(Li, La, Th)→ Cm, Bk

Np	**Pu**	**Am**	**Cm**	**Bk**[17]	**Cf**[17]	**Es**
Мет., серебристо-бел., мягкие, р. в HCl, не р. в конц. HNO_3, H_2SO_4						
d 20.4	19.8	11.7	13.5	14.8	—	—
т. пл. 637	640	1292	1345	980	900±30	860
т. к. 4082	3352	2880	~3200	возг.	возг. ≈1200/10^{-6}	—
E_0 $M^{3+}/M_{тв}$ = −1.79	−1.58	−2.07	−2.06	−2.01	−1.93	−2.00
α-, ромб. (искаж. стр. тип α-Fe), к. ч. 4 (дисфеноид), a = 4.72, b = 4.88, c = 6.66 ↓ 280° β-, тетраг., d = 19.4, a = 4.89, c = 3.38 ↓ 576° γ-, куб. (тип α-Fe) d = 18.0, a = 3.43	α-, монокл., a = 6.18, b = 4.82, c = 10.96, β = 101.79 ↓ 122° β-, монокл., d = 17.8, a = 9.28, b = 10.46, c = 7.86, β = 92.13 ↓ 207° γ-, ромб., d = 17.2, a = 3.16, b = 5.76, c = 10.16, к. ч. Pu 12 ↓ 315° δ-, куб. пл. упак., d = 15.9, a = 4.6 ↓ 457° δ′-, тетраг., d = 16.0, a = 3.31, c = 4.48 ↓ 472° ε-, куб. (тип α-Fe), d = 16.5,	α-, гексаг. четырехслойная пл. упак. a = 3.47 c = 11.24 ↓ p куб. (тип α-Fe) d = 13.1 a = 4.89 ↓ p ромб. (тип α-U) a = 3.06 b = 5.97 c = 5.17 a = 3.63	3.49 11.33 d = 13.25 [1]	3.42 11.07 β-, куб. пл. упак. a = 5.-06	3.38 11.04 (I форма) a = 4.00 c = 12.80 (II форма) ↓ 600° — 5.00	4.94 ↓ 725° куб. пл. упак. a = 5.-

Синтез трансурановых элементов [30]

Открытие	Получение важнейших изотопов	Наиболее долгоживущий изотоп
$^{238}_{92}U\,(n,\gamma)\,^{239}_{92}U \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}_{93}$**Np** (медл.; 2.3 сут.) (Макмиллан, Эйблсон, 1940 г.)	В ат. реакторе $^{238}_{92}U\,(n,2n)\,^{237}_{92}U \xrightarrow{\beta^-} {}^{237}_{93}$**Np** (A = 4n + 1) родоначальник ряда Np; в рудах – $2\cdot10^{-10}$% (ат.) от U	^{237}Np $2.14\cdot10^6$ лет
$^{238}_{92}U\,(^2_1d,2n)\,^{238}_{93}Np \xrightarrow{\beta^-} {}^{238}_{94}Pu$ (86.4 лет) (Сиборг, 1941 г.)	$^{239}_{93}$**Np** (2.35 сут.) $\xrightarrow{\beta^-} {}^{239}_{94}$**Pu** (24390 лет) (A = 4n + 3) 10^{-9}% (ат.) от U; ядерное горючее (расщепляется под действием n)	^{244}Pu $7.6\cdot10^7$ лет
$^{241}_{94}Pu$ (13 лет) $\xrightarrow{\beta^-} {}^{241}_{95}$**Am** (436 лет) (Сиборг, Гиорсо, 1944 г.)	$^{242}_{94}Pu\,(n,\beta)\,^{243}_{95}$**Am**	^{243}Am 7370 лет
$^{239}_{94}Pu\,(\alpha,n)\,^{242}_{96}$**Cm** (163 сут.) (Сиборг, Джеймс, Гиорсо, 1944 г.)	$^{239}_{94}Pu\,(n,\gamma)\,^{240}_{94}Pu\,(n,\gamma)\,^{241}_{94}Pu \ldots {}^{243}_{94}Pu \xrightarrow{\beta^-} {}^{243}_{95}Am\,(n,\gamma)\,^{244}_{95}Am \xrightarrow{\beta^-} {}^{244}_{96}$**Cm** (19лет)	^{247}Cm $1.64\cdot10^7$ лет
$^{241}_{95}Am\,(\alpha,2n)\,^{243}_{97}$**Bk** (4.5 час.) (Томпсон, Гиорсо, Сиборг, 1949 г.)	$^{244}_{96}Cm\,(\alpha,p)\,^{247}_{97}$**Bk** – на ускорителе	^{247}Bk 1380 лет
$^{242}_{96}Cm\,(\alpha,n)\,^{245}_{98}$**Cf** (44 мин.) (Томпсон, Гиорсо, Сиборг, 1950 г.)	$^{244}_{96}Cm\,(n,\gamma)\ldots{}^{249}_{96}Cm \xrightarrow{\beta^-} {}^{249}_{97}Bk\,(n,\gamma) \longrightarrow {}^{250}_{97}Bk \xrightarrow{\beta^-} {}^{250}_{98}Cf(n,\gamma)\ldots{}^{254}_{98}$**Cf** (60 сут.)	^{251}Cf 890 лет
$^{238}_{92}U(\leqslant 15n, 6\beta)\,^{253}_{98}Cf \xrightarrow{\beta^-} {}^{253}_{99}$**Es** (20.03 сут.) (при ат. взрыве, 1952 г.)	$^{252}_{98}Cf\,(n,\gamma)\,^{253}_{98}Cf \xrightarrow{\beta^-} {}^{253}_{99}$**Es** (20 сут.) $(n,\gamma)\,^{254}_{99}$**Es**	^{252}Es 472 сут.
При ат. взрыве вместе с $^{253}_{99}Es - {}^{255}_{100}$**Fm** (22 час.) (Гиорсо, 1952 г.)	$^{238}_{92}U\,(^{16}_{8}O, 4n)\,^{250}_{100}$**Fm** (30 мин.)	^{257}Fm 100.5 сут.
$^{253}_{99}Es\,(\alpha,n)\,^{256}_{101}$**Md** (77 мин.) (Гиорсо, Сиборг, 1955 г.)		^{258}Md 56 сут.
$^{241}_{94}Pu\,(^{16}_{8}O, 4n)\,^{253}_{102}$**No** (95 с) (Флёров, 1958 г.) $^{246}_{96}Cm\,(^{12}_{6}C, 4n)\,^{254}_{102}$**No** (65 с) (Гиорсо, Сиборг, 1958 г.)	$^{241}_{94}Pu\,(^{18}_{8}O, 4n)\,^{255}_{102}$**No** (3 мин.)	^{259}No 58 мин.

Открытие	Наиболее долгоживущий изотоп
$^{252}_{98}Cf\,(^{10}_{5}B, 5n)\,^{257}_{103}$**Lr** (8 с) (Гиорсо, 1961 г.) $^{243}_{95}Am\,(^{18}_{8}O, 5n)\,^{256}_{103}$**Lr** (35 с) (Флёров, 1965 г.)	^{269}Lr 3 мин.
$^{242}_{94}Pu\,(^{22}_{10}Ne, 4n)\,^{260}_{104}$**Rf** (0.3 с) (Флёров, 1964 г.) $^{249}_{97}Bk\,(^{15}_{7}N, 3n)\,^{261}_{104}$**Rf** (70 с) (Гиорсо, 1969 г.)	^{261}Rf 70 с
$^{243}_{95}Am\,(^{22}_{10}Ne, 4n)\,^{261}_{105}$**Db** (Друин, Флёров, 1971 г.) $^{249}_{98}Cf\,(^{15}_{7}N, 4n)\,^{260}_{105}$**Db** (9 с) (Гиорсо, 1970 г.)	^{261}Db 34 с
$^{208}_{82}Pb\,(^{54}_{24}Cr, 2n)\,^{260}_{106}$**Sg** (Флёров, 1974 г.)	
$^{209}_{83}Bi\,(^{54}_{24}Cr, n)\,^{262}_{107}$**Bh** (Мюнценберг, 1981 г.)	
$^{208}_{82}Pb\,(^{58}_{26}Fe, n)\,^{265}_{108}$**Hs** ($1.8\cdot10^{-3}$ с) $\xrightarrow{\alpha}$ (Мюнценберг, Оганесян, 1984 г.)	
$^{209}_{83}Bi\,(^{58}_{26}Fe, n)\,^{266}_{109}$**Mt** ($5\cdot10^{-3}$ с) $\xrightarrow{\alpha}$ (Мюнценберг, 1982 г.)	

2+

AnO, пленки и порошки, черн., проводники, фазы внедрения O в куб. пл. упак. мет., стр. тип NaCl

AnO_2 —(H_2)→ AnO

Металл —($HgГ_2$)→ **AmГ$_2$**, Г = Cl–I; **$BkCl_2$**; **CfГ$_2$**, Г = Br, I; **$EsCl_2$** [3]

Металл —(Г$_2$)→ тригалогениды; **AnГ$_2$** ←(H_2 (t))— тригалогениды

3+

(1800°, H_2 (600°), 500°)

Np_2O_3	**Pu_2O_3**, стр. тип La_2O_3 [22] **Pu_5O_8**	**Am_2O_3**, крист., оранж., ΔH = −1692 **Am_6O_{11}**	**Cm_2O_3**, крист., бел. **$CmO_{1.50-1.71}$** [22]		**Cf_2O_3**, стр. тип Mn_2O_3 [19]	**Es_2O_3**, $\mu_{эф.}$ = 10.5 ($5f^{10}$) [19]

Pu(O)H–PuO_{2-n} [22]

$Np(OH)_3$↓, красн.	**$Pu(OH)_3$**↓, гол.	**$Am(OH)_3$**↓, роз.	**$Cm(OH)_3$**↓, бел.
		крист., изостр. гексаг. $Ln(OH)_3$ [20]	

$LiAmO_2$, изостр. $LiEuO_2$ [20]

NH_4OH

$An_2O_2(SO_4)$, An = Am–Cf [5]

$Np(ClO_4)_3$

$Pu(ClO_4)_3$
$Pu(IO_3)_3$↓, кор.
$Pu_2(SO_4)_3$· **7 H_2O**, фиол.
$PuPO_4$ · 9 H_2O, зел.
$Pu_2(C_2O_4)_3$, фиол.
$Pu(CCl_3COO)_3$, красн.

$Am_2(SO_4)_3$
$Am(NO_3)_3$, крист., роз.
$Am_2(CO_3)_3$ · 2 H_2O
$Am_2(C_2O_4)_3$ · 10 H_2O
$Am(HCOO)_3$ · 0.2 H_2O [5]

$Cm(IO_3)_3$↓
$Cm_2(SO_4)_3$ ·
$Cm(NO_3)_3$, крист., бц.
$CmPO_4$ · x H_2O
$CmAsO_4$
$CmVO_4$
$Cm_2(C_2O_4)_3$↓
$Cm(HCOO)_3$ [5]

$Bk_2(SO_4)_3$

$K_5Np(SO_4)_4$

$K_5[Pu(SO_4)_4]$, крист., бц.
$M[Pu(SO_4)_2]$ · n H_2O, M = Na–Cs крист., гол.

NpOI [31]	**PuOГ**↓, Г = F–I, зел., р. в к.	**AmOCl** **AmOBr**	**CmOF** **CmOCl** [31]		**CfOCl**	**EsOCl** [31]
Изостр. PbClF, An—O 2.36, An—Г ~3.3 (Br), 3.40 (I)						

	т. пл.	т. к.	ΔH		т. пл.	т. к.	ΔH		т. пл.	т. к.	ΔH		ΔH			т. пл.	[6]
NpF_3, крист., пурп.	1380	2200	−1506	**PuF_3**, крист., пурп.	1426	2300	−1569	**AmF_3**↓, роз.	1430	2070	−1648	**CmF_3**↓	−1494		**CfF_3**		**EsF_3**
$NpCl_3$, крист., бц.	802	1500	−904	**$PuCl_3$**, крист., зел. · **n H_2O**, n = 1; 3; 6	760	1770	−963	**$AmCl_3$**, роз.	850	1750	−1041	**$CmCl_3$**	−949	**$BkCl_3$**	**$CfCl_3$**	545	**$EsCl_3$**
$NpBr_3$, крист., зел.	750	—	−774	**$PuBr_3$**, крист., зел. · **6 H_2O**	—	—	−832	**$AmBr_3$**, бц.	680	—	−912	**$CmBr_3$**	−820	**$BkBr_3$**	**$CfBr_3$**	700	**$EsBr_3$**
NpI_3, крист., кор. · **4 Thf** [40]	767	—	−594	**PuI_3**, крист., зел. · **4 L**, L = Thf, Py [40]	780	—	−556	**AmI_3**, желт.	—	—	—				**CfI_3**	700	**EsI_3**

Стр. AnF_3 – типа LaF_3 (к.ч. 11), $AnCl_3$ – типа UCl_3 [к. ч. 9, Pu—Cl 2.89 и 2.92]; $AnBr_3$ и AnI_3 – ромб. стр. типа $PuBr_3$, слои Pu[BrPuBr]…, Pu – между 2 гр. [Br_4] – прямоугольником и искаж. ромбом (к. ч. Pu 8, Pu—Br 3.08, Cm—Br 2.86–3.14)

изостр. $AlCl_3$, к. ч. 6 (Cf—Br 2.79 и 2.83) [6]

$Cs_2Na[NpCl_6]$ [4]

$NaPuF_4$
M_3PuF_6
M_2PuF_5
MPu_2F_7
Cs_3PuCl_6 · 2 H_2O, крист., зел. [2]
K_2PuCl_5

$Na[AmF_4]$
$Rb_3[AmF_6]$
M_2AmF_5
MAm_2F_7
$Cs_2NaAmCl_6$ [2]

$Cs_2Na[CmCl_6]$ **$Cs_2Na[BkCl_6]$**

PuS, PuTe, **CfS**, стр. тип NaCl

An_2O_2S (**Cf_2O_2S** раньше "гексаг. Cf–мет.") [17]

Np_2S_3, **Pu_2S_3**, **Am_2S_3** } порошки, черн., изостр. Sb_2S_3

Pu_3S_4

AnN (An = Np–Cf)		**NpC**	**PuC**	**CmSi**	**PuB**
Np_3P_4	**AnP**	**NpC_2**	**PuC_2**	**Cm_2Si_3**	**PuB_2**
	AnAs		**Pu_2C_3**	**$CmSi_2$**	**PuB_4**
AnSb,	**AnBi**		**PuSi**		**PuB_6**
[17] стр. тип NaCl		**$NpSi_2$**	**$PuSi_2$**		

An —(H_2 (t)) ⇄ (t)— Гидриды

Гидриды, порошки, черн. или серые
AnH_2, An = Np, Pu, Am, стр. тип CaF_2
AnH_3, крист., гексаг. (Np, Pu)
$AmH_{2.7\pm0.3}$, куб., хим. инертны

4+

$An(NO_3)_4$ → *t*

$Am(NO_3)_3$ → O_2

$Cm_2(C_2O_4)_3$ → O_3 (650°)

3.43 + Cf_7O_{12} изостр. Tb_7O_{12} [24]

NpO_2, крист., зел., т. пл. 2300, $\Delta H = -1159$, р. в. конц. H_2SO_4 + $KBrO_3$	$PuO_{2+n} \xrightarrow{1200°} PuO_2$, крист., черн., т. пл. 2100, $\Delta H = -1054$ [9]	AmO_2, крист., кор., > 1000° разл., $\Delta H = -1004$, + $HNO_3 \rightarrow O_2$ + ...	CmO_2, крист., черн., разл. 380	BkO_2, крист., желт., разл. 500

стр. тип CaF_2 [9]

NO_2 (400°)

O_2 ↑ *t*

$Np(OH)_4$↓ серо-зел., сл. осн., р. в к. [12]	$Pu(OH)_4$↓, зел., не окисл. при pH > 7	$Am(OH)_4$↓, черно-кор.

H_2O_2; O_3 →

Перекиси An^{IV}
$Np_2(O_2)_3 \cdot n\,H_2O$↓, $n = 2$, 4, кор.
$Pu_4(O_7)_7 \cdot 1.6\,H_2O$↓, крист., оранж.

$Np(OH)_2SO_4$
$Np(IO_3)_4$↓, крист., кор.
$Np(ReO_4)_4 \cdot 4\,H_2O$
$Np(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$
$Np(TeO_3)_2$
$Np(HPO_4)_2$↓
NpP_2O_7
$Np(C_2O_4)_2 \cdot 6\,H_2O$↓
$Np(HCOO)_4$, $\mu_{эфф} = 3.25$ [16]

$Pu_2(OH)_2(SO_4)_3 \cdot 4\,H_2O$
$Pu(IO_3)_4$↓, роз.
$Pu_2O(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$
↑ H_2O
$Pu(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$, роз., к. ч. Pu 8 (антипризма), Pu—O 2.31–2.41
$Pu(NO_3)_4 \cdot 5\,H_2O$
$Pu(HPO_4)_2 \cdot n\,H_2O$↓, желто-зел.
$Pu(C_2O_4)_2 \cdot 6\,H_2O$↓, желто-зел. [32]

$NH_4[Np(OH)_5]$, [12] в стр. – слои анионов, к. ч. Np 9, Np—O 2.2–2.4
$BaPuO_3$, искаж. стр. перовскита, Pu—O 2.23

$K_4[Np(SO_4)_4] \cdot 3\,H_2O$
$K_2[Np(NO_3)_6]$, к. ч. Np 12, икосаэдр, Np—O ~1.5 [16]

$K_4[Pu(SO_4)_4] \cdot n\,H_2O$, крист., зел.
$K_2[Pu(NO_3)_6]$, крист., зел.

AnO_2 → НГ

	т. пл.	т. к.	ΔH
NpF_4, зел., стр. тип ZrF_4	830	1480	−1791
$NpCl_4$, кор., стр. тип UCl_4	540	850	−992
$NpBr_4$, кор.	470	—	−828
NpI_4 (?), сущ. при pH < 1	—	—	—

PuF_4, крист., желт., т. пл. 1040, т. к. 1430, $\Delta H = -1674$, стр. тип ZrF_4, образ. аномальные тв. р-ры с $LaF_3 \cdot 2.5\,H_2O$↓
$PuCl_4$ (?)
$PuBr_4$ (?), сущ. при pH < 1
PuI_4 (?), + $H_2O \longrightarrow PuI_3$

$NpF_4 \cdot 1/3\,H_2O$, к. ч. Np 7 и 8, Np—F 2.18–2.68, Np—O 2.43–2.54 [7]

M_2NpCl_6
M_2NpBr_6

AnF_3 → F_2 (400°)

AmF_4, крист., оранж.	CmF_4, крист., желт.	BkF_4	CfF_4, крист., зел.	EsF_4; $RfCl_4$, [30] возг. 313; $RfBr_4$, летуч

стр. тип ZrF_4 [8]

M_4AnF_8; M_3AnF_7; M_2AnF_6, An = Np–Cm
$MAnF_5$; $M_7An_6F_{31}$; MAn_2F_9; MAn_3F_{13} [7]
$M_7Np_6F_{31}$

$M_2[PuCl_6]$, M = Cs, $[R_4N]$, PyH, крист., желт., анион – окт., Pu—Cl 2.62

AnO_2 → H_2S (CS_2)

$NpOS$, порошок, черн., изостр. BiOCl
AnS_2, $AnSe_2$, $AnTe_2$ (An = Pu–Cf)

$Np(OR)_nBr_{4-n}$, $n = 2$, 3
$Np(OR)_4$, R = Me, Et, крист., красно-кор., не р. в ROH, р. в CCl_4

$Pu(OR)_4$, R = *i*-Pr, *t*-Bu, *t*-C_7H_{15}, крист., изумрудно-зел., возг.

$Np(BH_4)_4$, ж., зел., т. пл. 14, разл. 25, пирофорна [33]

$Pu(BH_4)_4$ [33]

Br_2 →

5+

Np → $LiClO_4$ (*t*) →

Np_2O_5, крист., кор., $\Delta H = -2148$, 770° ⟶ NpO_2 [15]

← 300°

$NpO_2(OH)$↓, зел. или фиол.

$Pu(OH)_4$ → O_3 →

Плутонаты (V) (плутониты)
$M_2Pu_2O_6 \cdot 4\,H_2O$, M = Na, K, NH_4

M_2CO_3 (*t*) ($-O_2$)

NpO_2 → F_2 (500°) →

$(NpO_2)_2SO_4 \cdot n\,H_2O$,
$(AmO_2)_2SO_4 \cdot n\,H_2O$
$(NpO_2)(RCOO) \cdot H_2O$
$(NpO_2)HC_2O_4 \cdot 2\,H_2O$
$(NpO_2)_2C_2O_4 \cdot 6\,H_2O$ [18]
NpO_2F

$Cs[AmO_2SO_4] \cdot n\,H_2O$
$M[NpO_2(SO_4)_2] \cdot 3\,H_2O$, M = $[Co(NH_3)_6]^{3+}$
$K[AnO_2(CO_3)]$
$K_{2n-1}[AnO_2(CO_3)_n]$↓, n = 1–3
$K_3[AnO_2(CO_3)_2] \cdot n\,H_2O$
$Ba[NpO_2(CH_3COO)_3] \cdot 2\,H_2O$
$K[(AmO_2)F_2]$
$Cs_3[AnO_2Cl_4]$, гр. $[AnO_2]$ – линейны, анионы – окт., Np=O 1.81
$Cs[NpO_2Cl_2(H_2O)]$, цепи пентаг. бипир. $[NpO_2Cl_{4/2}(H_2O)]$ [18]

F_2 (400°)

$NpOF_3$; $PuOF_3$ [34]
$CmOF_3$ [10]

O_2 ↑

NpF_5, крист., бц. (?), роз. или гол., возг., $\xrightarrow{t}$ NpF_4 + NpF_6
PuF_5 [25]
AmF_5 [10]
$DbCl_5$, летуч [30]

KrF_2 (20°)

K_2PuF_7
$MPuF_6$

HF (ж.)

F_2 (700° ⟶ −180°)

hν-B; *t*

$NpBr(OEt)_4$, крист., зел., не р. в сп.

6+

$Np_3O_8 = Np_2^V[Np^{VI}O_8]$, порошок, кор.
↓ $HClO_4$
$[NpVO_2]^+$ + [Np-

$PuO_3 \cdot H_2O$, крист., золотистые

$NpO_2(OH)_2$↓, кор., $\cdot H_2O$
$PuO_2(OH)_2$↓, р. при pH > 5 [27]

O_3; *t*; 400°

AnO_2 → O_2 + MOH

Актинаты (VI)
M_2AnO_4↓, An = Np–Am
$M_2Np_2O_7$
$Cs_4Np_5O_{17}$
Li_4AnO_5, An = Am, Np, анион – окт., Np—O 2.1–2.2
Na_6AmO_6 [35]

Am(III) → O_3, $S_2O_8^{2-}$

$[AnO_2]X_2$, соли нептунила, плутонила, америцила, гр. AnO_2 – линейна, крист., роз., сильн. окисл.
$[AnO_2]SO_4 \cdot 2.5\,H_2O$,
$[AnO_2](NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$, красно-кор.
$[AnO_2](CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$↓
$[PuO_2]_3[Fe(CN)_6]_2$↓, кор.
$[AnO_2]F_2 \cdot n\,H_2O$↓, An = Np, Pu, крист., бц., р. в HF [34]
$K_2[NpO_2(SO_4)_2] \cdot 2\,H_2O$
$Cs_2[(NpO_2)_2(SO_4)_3]$
$CsAmO_2(NO_3)_3$
$M[AnO_2PO_4]_m \cdot n\,H_2O$
$M[NpO_2AsO_4]_m \cdot n\,H_2O$
$K_4[AnO_2(CO_3)_3]$
$Na[AnO_2(CH_3COO)_3]$
$K_3[NpO_2F_5]$
$Cs_2[AmO_2Cl_4]$
анионы – пентаг. бипир. и окт., Np=O 1.80 и 1.66, Np—Г 2.29 (F), 2.5–2.8 (Cl) [18, 28]

H_2O, SiO_2

$NpOF_4$; $PuOF_4$, крист., кор., гигр., изостр. UOF_4, $\xrightarrow{t}$ AnF_6 + AnO_2F_2 [25]

KrF_2(HF) ↓ ↑ H_2O

	NpF_6, крист., оранж.	PuF_6, крист., бц. (кор. из-за присутствия продуктов радиоактивного распада), г. – кор.
т. пл.	54	51
т. к.	55	62
ΔH	−1975	−1895
		сл. парамагн. (хотя f^2)

сильн. фторагенты, мол. – окт.
M—F 1.98 | 1.97
уст. MF_6 падает в ряду: U > Np > Pu

AmF_6, CmF_6

$M_2^{II}[Np(SO_4)_5]$
$M_4[Np(CO_3)_5] \cdot 4\,H_2O$ [26]

7+

$NpO_3(OH) \cdot n\,H_2O$↓ темно-зел. [23]

AnO_2 → MO_2 (*t*) [11]

Нептунаты, плутонаты (VII)
M_5NpO_6, M = Li, Na, Ba/2
K_3AnO_5, An = Np (зел.), Pu (сине-черн.), уст. на возд. Pu > Np, термич. уст. Np > Pu, изостр. $M_3Re^{VII}O_5$
$M_3[NpO_4(OH)_2] \cdot n\,H_2O$, M = Na–Cs, Ba/2, $[Co(NH_3)_6]^{3+}/3$, крист., черн., р. в щ., анион – окт., Np=O 1.90, Np—OH 2.32
$MNpO_4$, M = Li–Cs, р. Li ≫ Cs [29]

$KBrO_3$; $KClO_4$ (400°); O_3 →
← *t*

$[NpO_2]PO_4 \cdot n\,H_2O$↓, аморфн. масса, кор., оч. сильн. окисл.

$Na_4[NpO_2(O_2)_3] \cdot 9\,H_2O$ [18]

NpO_3F
PuO_3F [10]

ИОНЫ ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (An) В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

0 | 1+ | 2+ | 3+ | 4+ | 5+ | 6+ | 7+

An — H^+ ($-H_2\uparrow$)

Нептуний

Np^{3+}, син. или пурп. ион — O_2 / [H↑] — **Np^{4+}**, желто-зел. ион, уст. > U^{4+}

OH^- ⇅ H^+ — **$Np(OH)_3$**↓, красн. — O_2 — **$Np(OH)_4$**↓, серо-зел.

Np^{4+} — O_2 (медл.); MnO_4^-; BrO_3^- (20°); $S_2O_8^{2-}$ (Ag^+, H^+, t); H_2SO_4 (конц.) / H_2SO_3; N_2H_4 + Fe^{2+}; I^- — **$[NpO_2]^{2+}$**

Np^{4+} — HNO_3; I_2; Fe^{3+} — **$[NpO_2]^+$**, сине-зел. ион, уст. в разб. р-рах HCl, HNO_3

$[NpO_2]^+$ — Cl_2; MnO_4^- / Sn^{2+}; NH_2OH — **$[NpO_2]^{2+}$**, роз. ион, уст. > $[PuO_2]^{2+}$, pH ~ 3

$[NpO_2]^+$ — H^+ — **Np^{4+}**, **$[NpO_2]^{2+}$**

$[NpO_2]^{2+}$ — H^+ ⇅ OH^- — **$[(NpO_2)_2(OH)_2]^{2+}$**

$[NpO_3]^+$, кор. ион [23)]

H^+ ⇅ OH^-

$NpO_3(OH)$↓, черн.

H^+ ⇅ OH^- (pH 10)

$M_2[NpO_4]$↓ — O_3; $S_2O_8^{2-}$; BrO_3^-; AgO (pH ⩾ 7); XeF_2 / H_2O_2 — **$[NpO_4(OH)_2]^{3-}$**, зел., не реаг. с $C_2O_4^{2-}$, I^- [23)]

$M_2[NpO_4]$↓ — KOH (10M)

Плутоний

Pu^{2+} (?) [36)] — **Pu^{3+}**, сине-фиол., уст. > Np^{3+} — Cl_2; MnO_4^- / SO_2 (t); N_2H_4 — **Pu^{4+}**, желто-кор. ион, уст. > U^{4+}, сущ. при pH ≪ 7, + H_2O $\overset{t}{\rightleftarrows}$ 2 Pu^{3+} + + $[Pu^{VI}O_2]^{2+}$ + H^+

OH^- ⇅ H^+ — **$Pu(OH)_3$**↓, гол. — O_2 — **$Pu(OH)_4$**↓, зел.

Pu^{4+} — H_2SO_4; HNO_3 — **$[PuO_2]^{2+}$**

$[PuO_2]^+$, бц. ион, сущ. при pH ≈ 2–4 — H_2O ($-O_2$); I^-; NH_2OH — **$[PuO_2]^{2+}$**, желт. (в HCl) или оранж. (в HNO_3) ион, уст. > $[AmO_2]^{2+}$ (pH 1–4)

Pu^{3+} — BrO_3^- (95°); Ce^{4+}; O_3; MnO_4^-; $S_2O_8^{2-}$ (Ag^+, H^+, t) / N_2H_4 + Fe^{2+} — **$[PuO_2]^{2+}$**

$[PuO_2]^{2+}$ — H^+ ⇅ OH^- — **$[(PuO_2)_2(OH)_2]^{2+}$**, **$(PuO_2)(OH)_2$**, pH ~ 4–4.5, **$[(PuO_2)_4(OH)_7]^+$**, pH ~ 5 [21,39)]

H^+ ⇅ OH^-

$[PuO_4]^{2-}$, св.-кор. ион — O_3; ан. окисл.; BrO^- (pH ⩾ 7) / H_2O_2; N_2H_4; $[Fe(CN)_6]^{4-}$ — **$[PuO_5]^{3-}$**, син. ион (черн. при высоких конц.), разл. даже при pH > 7

$[PuO_5]^{3-}$ — H^+ (мгнов.) — **$[PuO_2]^{2+}$**

Америций

Am^{3+}, роз. ион, уст. > Pu^{3+} — H_2O ($-O_2$) — **$[AmF_8]^{4-}$**, роз. ион, сильн. окисл.; **Am (IV)** [37)]

Am^{3+} — I^-; Fe^{2+} (медл.) / ClO^-; $S_2O_8^{2-}$; BiO_3^- — **$[AmO_2]^+$**, желт. ион, оч. сильн. окисл.; $\overset{H^+}{\rightleftarrows}$ Am^{3+} + $[AmO_2]^{2+}$

$[AmF_8]^{4-}$ — HNO_3; $HClO_4$

OH^- ⇅ H^+ — **$Am(OH)_2^+$** [37)] OH^- ⇅ H^+ **$Am(OH)_3$**↓, роз. — ClO^-; $S_2O_8^{2-}$ (OH^-) — **$[Am^{III}, Am^{IV}](OH)_n$**↓, черн., не окисл.

H_2O ⇅ RbF

$[AmO_2]^+$ — O_3; $S_2O_8^{2-}$ (t); Ce^{4+} / I^-; Fe^{2+} (быстро) — **$[AmO_2]^{2+}$**, красн. ион, сильн. окисл.; ⟶ Am(V) + Am(VII) [21)]

H^+ ⇅ OH^- — **$[AmO_2(OH)_4]^{2-}$**

Линейные ионы

Кюрий

Cm^{3+}, бц. ион, легко соосаждается с Ln^{3+}

$[CmF_n]^{(n-4)-}$, желт.

CsF ⇅ H_2O (> 0°)

Cm^{4+}, оч. сильн. окисл.

Берклий

Bk^{3+} — BrO^- + HNO_3; Ag(II); O_3 / H_2O_2; продукты радиолиза — **Bk^{4+}**, осаждается PO_4^{3-} или IO_3^- на носителях Ce^{4+}, Zr^{4+}, уст. > Cm^{4+}, тв. соединения не выделены [38)]

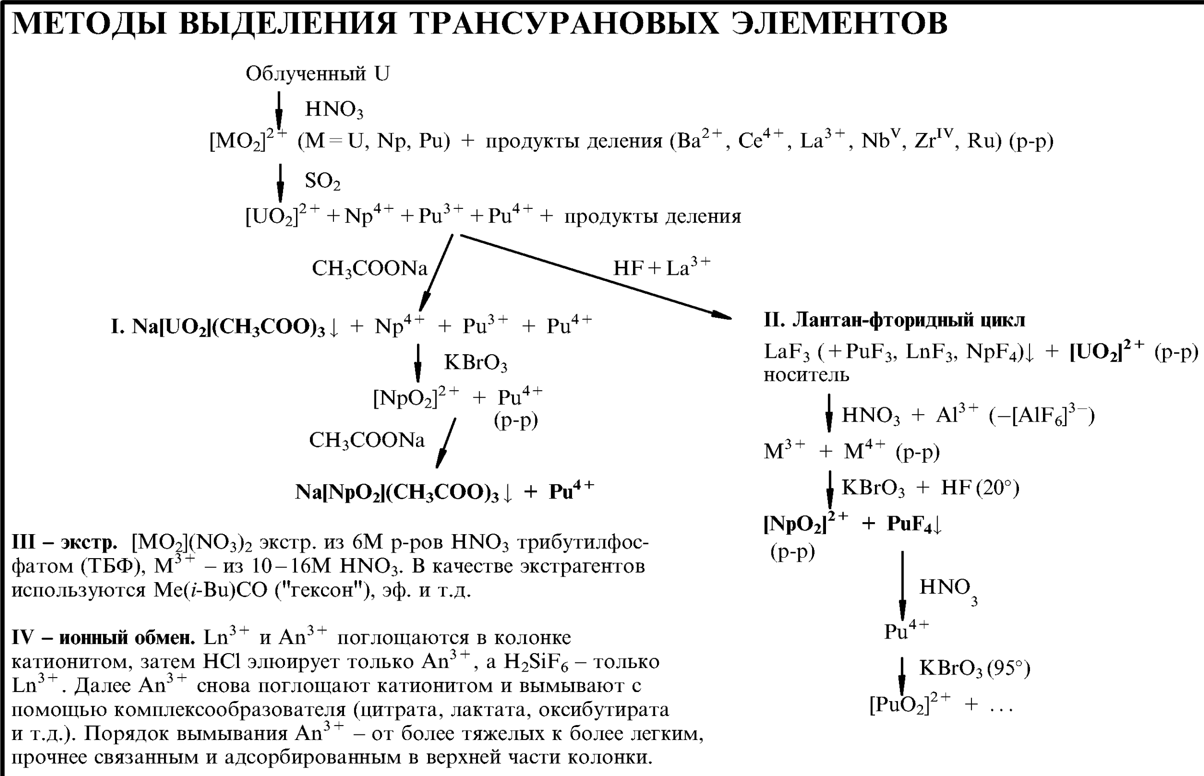
Cf, Es, Fm, Md

Cf^{3+}, **Es^{3+}**, **Fm^{3+}** — [H↑] + $SmCl_3$ — **Cf^{2+}**, **Es^{2+}**, **Fm^{2+}**, сокристаллизуются с $SmCl_2$ за счет истинного изоморфизма [13)]

Md^{3+} — [H↑] — Sm^{2+} — **Md^{2+}**, сокристаллизуется с $SmCl_2$ [14)]

EuCl$_3$ — **MdCl**↓, сокристаллизуется с CsCl, ПР = 10^{-3} [14)]

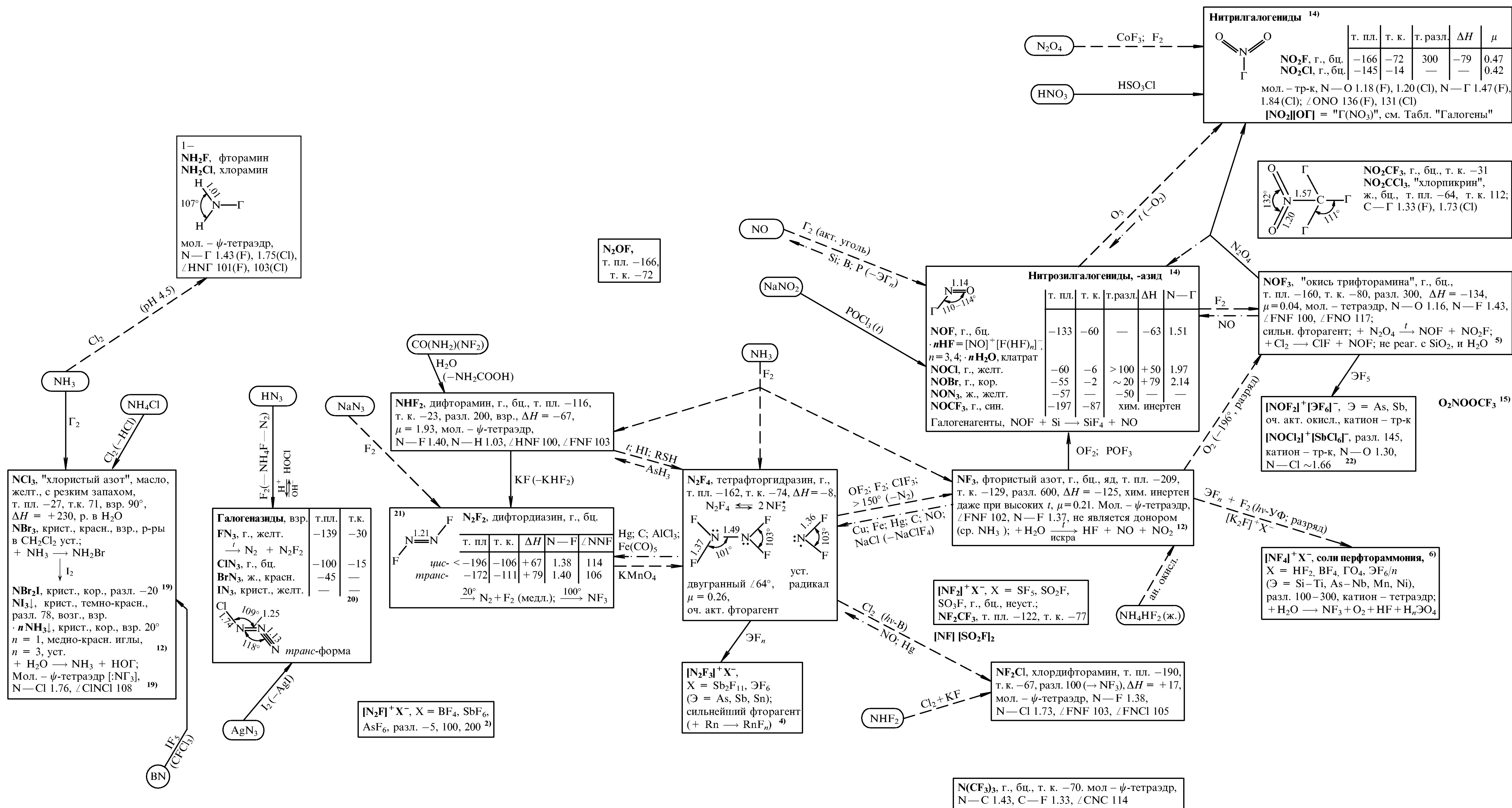
МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ



III – экстр. $[MO_2](NO_3)_2$ экстр. из 6M р-ров HNO_3 трибутилфосфатом (ТБФ), M^{3+} – из 10–16M HNO_3. В качестве экстрагентов используются Me(i-Bu)CO ("гексон"), эф. и т.д.

IV – ионный обмен. Ln^{3+} и An^{3+} поглощаются в колонке катионитом, затем HCl элюирует только An^{3+}, а H_2SiF_6 – только Ln^{3+}. Далее An^{3+} снова поглощают катионитом и вымывают с помощью комплексообразователя (цитрата, лактата, оксибутирата и т.д.). Порядок вымывания An^{3+} – от более тяжелых к более легким, прочнее связанным и адсорбированным в верхней части колонки.

3− 1/3− 1+ 2+ 3+ 5+



Нитрилгалогениды 14)
т. пл. т. к. т. разл. ΔH μ
NO₂F, г., бц. −166 −72 300 −79 0.47
NO₂Cl, г., бц. −145 −14 — — 0.42
мол. – тр-к, N — O 1.18 (F), 1.20 (Cl), N — Г 1.47 (F), 1.84 (Cl); ∠ONO 136 (F), 131 (Cl)
[NO₂][OГ] = "Г(NO₃)", см. Табл. "Галогены"
N₂O₄
CoF₃; F₂
HNO₃
HSO₃Cl
1–
NH₂F, фторамин
NH₂Cl, хлорамин
107°
1.01
мол. – ψ-тетраэдр, N — Г 1.43 (F), 1.75(Cl), ∠HNГ 101(F), 103(Cl)
N₂OF, т. пл. −166, т. к. −72
NO₂CF₃, г., бц., т. к. −31
NO₂CCl₃, "хлорпикрин", ж., бц., т. пл. −64, т. к. 112; C — Г 1.33 (F), 1.73 (Cl)
1.57
132°
1.20
111°
O₃
t (−O₂)
N₂O₄
NO
Г₂ (акт. уголь)
Si; B; P (−ЭГₙ)
NaNO₂
POCl₃ (t)
Нитрозилгалогениды, -азид 14)
1.14
110−114°
т. пл. т. к. т.разл. ΔH N — Г
NOF, г., бц. −133 −60 — −63 1.51
· nHF = [NO]⁺[F(HF)ₙ]⁻, n = 3, 4; · nH₂O, клатрат
NOCl, г., желт. −60 −6 > 100 +50 1.97
NOBr, г., кор. −55 −2 ~20 +79 2.14
NON₃, ж., желт. −57 — −50 — —
NOCF₃, г., син. −197 −87 хим. инертен
Галогенагенты, NOF + Si ⟶ SiF₄ + NO
NOF₃, "окись трифторамина", г., бц., т. пл. −160, т. к. −80, разл. 300, ΔH = −134, μ = 0.04, мол. – тетраэдр, N — O 1.16, N — F 1.43, ∠FNF 100, ∠FNO 117; сильн. фторагент; + N₂O₄ ⟶ NOF + NO₂F; + Cl₂ ⟶ ClF + NOF; не реаг. с SiO₂, и H₂O 5)
F₂
NO
ЭF₅
[NOF₂]⁺[ЭF₆]⁻, Э = As, Sb, оч. акт. окисл., катион – тр-к
[NOCl₂]⁺[SbCl₆]⁻, разл. 145, катион – тр-к, N — O 1.30, N — Cl ~1.66 22)
O₂NOOCF₃ 15)
Cl₂
(pH 4.5)
NH₃
Г₂
NH₄Cl
Cl₂ (−HCl)
NCl₃, "хлористый азот", масло, желт., с резким запахом, т. пл. −27, т.к. 71, взр. 90°, ΔH = +230, р. в H₂O
NBr₃, крист., красн., взр., р-ры в CH₂Cl₂ уст.;
+ NH₃ ⟶ NH₂Br
I₂
NBr₂I, крист., кор., разл. −20 19)
NI₃↓, крист., темно-красн., разл. 78, возг., взр.
· nNH₃↓, крист., кор., взр. 20°
n = 1, медно-красн. иглы,
n = 3, уст. 12)
+ H₂O ⟶ NH₃ + HOГ;
Мол. – ψ-тетраэдр [:NГ₃], N — Cl 1.76, ∠ClNCl 108 19)
IF₅ (CFCl₃)
BN
HN₃
F₂ (−NH₄F −N₂)
H⁺ HOCl OH⁻
Галогеназиды, взр. т.пл. т.к.
FN₃, г., желт. −139 −30
⟶ N₂ + N₂F₂
ClN₃, г., бц. −100 −15
BrN₃, ж., красн. −45 —
IN₃, крист., желт. — — 20)
109° 1.25
1.74
1.13
118°
транс-форма
I₂ (−AgI)
AgN₃
NaN₃
F₂
CO(NH₂)(NF₂)
H₂O (−NH₂COOH)
NHF₂, дифторамин, г., бц., т. пл. −116, т. к. −23, разл. 200, взр., ΔH = −67, μ = 1.93, мол. – ψ-тетраэдр, N — F 1.40, N — H 1.03, ∠HNF 100, ∠FNF 103
KF (−KHF₂)
21)
N₂F₂, дифтордиазин, г., бц.
1.21
т. пл т. к. ΔH N — F ∠NNF
цис- −196 −106 +67 1.38 114
транс- −172 −111 +79 1.40 106
20° ⟶ N₂ + F₂ (медл.); 100° ⟶ NF₃
[N₂F]⁺X⁻, X = BF₄, SbF₆, AsF₆, разл. −5, 100, 200 2)
t; HI; RSH
AsH₃
Hg; C; AlCl₃; Fe(CO)₅
KMnO₄
NH₃
F₂
N₂F₄, тетрафторгидразин, г., т. пл. −162, т. к. −74, ΔH = −8,
N₂F₄ ⇄ 2 NF₂•
1.49
1.37
101°
103°
1.36
103°
двугранный ∠64°, μ = 0.26, оч. акт. фторагент
уст. радикал
ЭFₙ
[N₂F₃]⁺X⁻, X = Sb₂F₁₁, ЭF₆ (Э = As, Sb, Sn); сильнейший фторагент (+ Rn ⟶ RnFₙ) 4)
OF₂; F₂; ClF₃; > 150° (−N₂)
Cu; Fe; Hg; C; NO; NaCl (−NaClF₄)
NF₃, фтористый азот, г., бц., яд, т. пл. −209, т. к. −129, разл. 600, ΔH = −125, хим. инертен даже при высоких t, μ = 0.21. Мол. – ψ-тетраэдр, ∠FNF 102, N — F 1.37, не является донором (ср. NH₃); + H₂O ⟶ HF + NO + NO₂ 12)
искра
OF₂; POF₃
O₂ (−196°, разряд)
ЭFₙ + F₂ (hν-УФ; разряд)
[K₂F]⁺X⁻
[NF₄]⁺X⁻, соли перфтораммония, 6)
X = HF₂, BF₄, ГO₄, ЭF₆/n (Э = Si−Ti, As−Nb, Mn, Ni), разл. 100−300, катион – тетраэдр; + H₂O ⟶ NF₃ + O₂ + HF + HₙЭO₄
ан. окисл.
NH₄HF₂ (ж.)
[NF₂]⁺X⁻, X = SF₅, SO₂F, SO₃F, г., бц., неуст.;
NF₂CF₃, т. пл. −122, т. к. −77
[NF] [SO₂F]₂
Cl₂ (hν-B)
NO; Hg
NF₂Cl, хлордифторамин, т. пл. −190, т. к. −67, разл. 100 (⟶ NF₃), ΔH = +17, мол. – ψ-тетраэдр, N — F 1.38, N — Cl 1.73, ∠FNF 103, ∠FNCl 105
NHF₂
Cl₂ + KF
N(CF₃)₃, г., бц., т. к. −70. мол – ψ-тетраэдр, N — C 1.43, C — F 1.33, ∠CNC 114

АЗОТ

3– **2–** **1–** **1/3–**

N^0 2s [↓↑] 2p [↓|↓|↓] э.о. 3.1

H_2 (500°, p, Pt; Fe/Al_2O_3)

O_2 (t, без к-ра); Cl_2; CuO(t)

NH_3, аммиак, г., бц., с резким запахом, d = 0.77, т. пл. –78, т. к. –33, ΔH = –46, $(NH_3)_n$ – ассоциат за счет водородных связей, мол. – триг. пирамида (ψ-тетраэдр [:NH_3], sp^3), N—H 1.01, ∠HNH 107, μ = 1.46, ε = 22 (–34°), р-ритель M^I, M^{II}, $MГ_n$, S, MNO_3, MNH_2;
Na + NH_3(ж.) ⇆ Na^+ + $e \cdot NH_3^-$ (син.);
$2NH_3$(ж.) ⇆ NH_4^+ + NH_2^-, $[NH_4^+][NH_2^-] = 10^{-33}$ (–50°);
р. в H_2O 34%(масс.) = 99% (об.), pH = 11.8
(1.07, 107.2°)

$NH_3 + H_2O \xrightleftharpoons{K = 0.2}$ **$NH_3 \cdot H_2O$** (= $H_3N...HOH$) $\xrightleftharpoons{K = 10^{-5}}$ NH_4^+ + OH^-, "гидроокись аммония", "NH_4OH" *).

$K = \dfrac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3 \cdot H_2O]} = 10^{-5}$

$2NH_3 \cdot H_2O$ = $(NH_4)_2O$, т. пл. –78 с разл.
$NH_3 \cdot H_2O$ = "NH_4OH", т. пл. –77, в стр. – цепи $(H_2O)_n$, сшитые мол. NH_3 ("NH_4OH" не сущ. и в стр.)
$NH_3 \cdot 2H_2O$, т. пл. –97, в стр. мол. H_2O разупорядочены [23)]
$MX_n \cdot yNH_3$, аммиакаты

NaOCl (0.2% желатины)

N_2H_4, гидразин (диамид), ж., бц., дымящая, т. пл. 2, т. к. 114, $\xrightarrow{t}$ NH_3 + N_2, ΔH = +52 (ж.), +95 (г.), μ = 1.83, ε = 52 (25°), N—H 1.02, N—N 1.45, ∠NNH = = ∠HNH ~110, двугранный ∠90;
+ H_2O ⇆ $N_2H_5^+$ + OH^-, $K_1 = 10^{-6}$;
$N_2H_5^+ + H_2O$ ⇆ $N_2H_6^{2+}$ + OH^-, $K_2 = 10^{-16}$, сильн. восст.
(112°, 1.02)

$[(Me_3Si)_2N—N=]_2$ CF_3COOH (CH_2Cl_2, –78°)

N_4H_4, тетразен, *транс*-$H_2N—N=N—NH_2$, крист., бц., возг. вак. –15, $\xrightarrow{t}$ N_2 + N_2H_4 + $NH_4[N_3]$ [17)]

NaOCl / NH_3

NH_2Cl, хлорамин, масло, бц., т. пл. –60, перегоняется вак.;
+ H_2O ⇆ NH_3 + HOCl;
окисл., мол. – ψ-тетраэдр (sp^3), N—Cl 1.75, ∠ClNH 104, ∠HNH 99

Na (–H_2)

$Na[N_2H_3]$, крист., желт., взр.

N_2H_5OH, гидрат гидразина, ж., бц., т. пл. –52, т. к. 119, $K_{осн.} = 10^{-6}$, ΔH = –243

HX; NH_3 (ж.) [–$(NH_4)_2SO_4$]

Соли гидразония
$[N_2H_5]Г$, Г = F, Cl
↑ H_2O
$[N_2H_6]X_2$, X = F, Cl, $TiF_6/2$
$[N_2H_6]SO_4$↓
$[N_2H_6]^{2+}$-*транс*, N—N 1.45, N—H 0.88–1.07 [11)]

HNO_2

HN_3, азотистоводородная к., ж., бц., яд., с резким запахом, т. пл. –80, т. к. 37, d = 1.13, взр. 300°, ΔH = +293,
(1.02, 1.24, 171°, 1.13, 109°)
уст. в разб. р-ре, $K = 10^{-5}$, μ = 0.83, сильн. окисл. (реаг. с Cu; HN_3 + HCl p. Pt) [20)]

NH_4X; $MClO_4$, MNO_3, $K_2Cr_2O_7$ (t)

H_2; NH_3 (t, взр.) > 500°

HNO_2; > 300°, взр.

N_2, г., бц., d^0 = 1.25, т. пл. –210, т. к. –196, ст. дис. = 0.1% (3000°), $ΔH_{дис.}$ = 945, р. в H_2O 2% (об.) (0°), оч. инертен, N—N 1.095 (1σ + 2π связи), $^{ν}N{\equiv}N$ 2331 $см^{-1}$; мол. стр., α-, куб. пл. упак., a = 5.66
↓ > –238°
β-, гексаг. пл. упак., a = 4.04, c = 6.67 (вращение мол. имитирует симметрию шара)

$OsCl_3 + PR_3 + Zn/Hg$; $Ti(C_5H_5)_2$; $Ni(ac\text{-}ac)_2 + PPh_3$ + эф.; $VCl_3(Thf)_3$ + Na + PR_3

Нитрогенильные комплексы [7)]
$[M(N_2)(NH_3)_5]Cl_2$, M^{II} = Ru, Os, крист., желт., диамагн., уст. к H_2O и O_2
$[M(N_2)(PR_3)_3]$, M^0 = Co, Ni
$[Os(N_2)(PR_3)_3Cl_2]$
$[Ti(N_2)(C_5H_5)_2]_2$, + RMgГ ⟶ NH_3 + ...
$[W(N_2)_2(PR_3)_4]$, гр. [N≡N: → M] линейна, N—N 1.12–1.6, ∠MNN 177–179
$[(NH_3)_5RuN{\equiv}]_2X_4$, N—N (мост.) 1.25, $^{ν}N{\equiv}N$ 2050–2150
$K[Co(N_2)(PR_3)_3]$
$[(PR_3)_3Fe(N_2)H_2]$
$[Na(Thf)][V(N_2)_2(PR_3)_2]$

$ЭF_5$(HF)

$[H_2N_3]^+[ЭF_6]^-$, соли аминодиазония, крист., бц., уст. при 20°, катион – $[H_2\ddot{N}—N{\equiv}N]^+$ (1.29, 1.10) [22)]

M (–N_2–NH_3)

$M(N_3)_n$, азиды [25)]
NaN_3, бц., разл. 275
KN_3, т. пл. 350, разл. 355 без взр.
M^{II} = Hg, Pb, Ba (·H_2O↓), [SO], [SO_2], [CrO_2];
взр. от удара (детонаторы); анион линейный $[:\bar{N}{=}\overset{+}{N}{=}\bar{N}:]^-$, N—N 1.17

t (–M)

H^+; MCl_3

NH_3, N_2H_4

NO_2 [H↑]; Pt/C

MNO_3 SO_2; кат. восст.

NH_2OH, гидроксиламин, крист., бц., т. пл. 33, т. к. 58/22 мм, взр. 100°, ΔH = –113;
+ H_2O ⇆ NH_3OH^+ + OH^-;
$K_{осн.} = 10^{-8}$; конц. р-ры
↓ (OH^-, Pt)
N_2 + NH_3 + N_2O;
сильн. восст., мол. – ψ-тетраэдр, N—O 1.45, N—H 1.02, ∠HNH 107, ∠HNO 103, ∠NOH 101
·H_2O

Соли гидроксиламмония, $[NH_3OH]^+X^-$, X = Cl (т. пл. 151), ClO_4, $SO_4/2$, NO_3, $PO_4/3$, крист., уст., катион – искаж. тетраэдр, N—H 0.99, N—O 1.41 [9)]

HX / MOH

Соли аммония
$NH_4Г$ $\overset{t}{\rightleftarrows}$ NH_3 + HГ, уст. NH_4I > NH_4F
$(NH_4)_2SO_4$, разл. 357
NH_4HSO_4, т. пл. 251, т. к. 490
NH_4HCO_3, разл. 40
NH_4X, при X = NO_2, ClO_4, $Cr_2O_7/2$, $\xrightarrow{t}$ N_2 + H_2O + $Э_2O_n$
NH_4NO_3 $\xrightarrow{210°}$ N_2O + H_2O (медл.); ⟶ N_2 + H_2O + O_2 (взр.)
катион – тетраэдр (sp^3), N—H 1.03
$[R_4N]^+X^-$, соли тетраалкиламмония

H_2O / Na (–H_2; 350°)

Амиды
$NaNH_2$, крист., бц., т. пл. 210, т. к. 400, р. в ж. NH_3
$Ba(NH_2)_2$, т. пл. 280
$Cr(NH_2)_3$, разл. ~100
[:NH_2]$^-$ – ψ-тетраэдр, N—H 1.03, ∠HNH 104; + H_2O ⟶ NH_3 + $M(OH)_n$
$CO(NH_2)_2$, карбамид (мочевина)
$CaCN_2$, цианамид, + H_2O $\xrightarrow{t}$ NH_3 + $CaCO_3$

CaC_2 (1000°; –C, цианамидный метод связывания N_2)

t (–NH_3)

Имиды
Li_2NH, $S_n(NH)_{8-n}$, – циклы

t (–NH_3)

M (–H_2)

Li (20°); Mg–Ba; Al; Ti–Mn; Ln; Mo; W(t); MH; TiO_2 + C

Нитриды M_3N_x		
Солеобразные	**Ковалентные**	**Металлоподобные**
Li_3N, крист., красн., т. пл. 814(p), оч. акт. **M_3N_2**, M = Ca–Ba, стр. *анти*-$CdCl_2$ [24)] **Mg_3N_2**, разл. 1500; **Ca_3N_2**, т. пл. 1195; **Zn_3N_2**, разл. 700; **Be_3N_2**, т. пл. 2200 с разл. } уст. на воздухе, стр. тип Mn_2O_3; **Cu_3N**, разл. 450, стр. тип анти-ReO_3 + H_2O → MOH + NH_3; полупроводники	**BN**, крист., бел. т. пл. 3000 (p N_2), разл. ~2500, стр. тип алмаза или графита; **AlN**, крист., бел., разл. 2200; **GaN**, желт.; **InN**, черн. } стр. тип вюртцита (ZnS); **Si_3N_4**, крист., бел., возг. 1900; стр. тип NaCl; диэлектрики или полупроводники, термостойки, уст. к окисл., распл. M, кислотоупорны (t)	**TiN**, т. пл. 3200; **ZrN**, " 2980; **VN** —; **NbN**, " 2300; **CrN**, т. пл. 1500; **AnN**, An = Th, U, Pu; стр. тип NaCl; **Nb_2N, Cr_2N, Fe_4N, Co_3N, Co_2N, Ni_3N, Ni_4N**, фазы внедрения N в стр. M, тугоплавки, оч. тв., хрупкие, с мет. тепло- и электропроводностью, хим. инертны

↓ $CaГ_2$

$Ca_2NГ$, Г = Cl, Br [24)]

*) В тексте "Таблиц" водные растворы NH_3 обозначены "NH_4OH"

3– **2–** **1–** **1/3–** **0**

[H↑]

HI; HCl + Pt(–N_2)

HNO_3

HI; H_2SO_3; Fe^{2+}

$[NH_4]^+$, тетраэдр (sp^3)
H^+ ↑↓ OH^-
:NH_3, ψ-тетраэдр, сл. восст.

[H↑]; Sn^{2+}

OCl^-

$[N_2H_5]^+$
H^+ ↑↓ OH^-
:N_2H_4, сильн. восст., 2 пересекающихся ψ-тетраэдра

$[NH_3OH]^+$, тетраэдр, окисл.
H^+ ↑↓ OH^-
:NH_2OH, ψ-тетраэдр, сильн. восст.

–NH_3 / OCl^-

:NH_2Cl $\overset{H_2O}{\rightleftarrows}$ NH_3 + HOCl, окисл.

HN_3, оч. сильн. окисл., $K = 10^{-5}$
H^+ ↑↓ OH^-
$[N_3]^-$, симметричный линейный анион

HNO_2

N_2↑, р. в H_2O 2% (об.)

OCl^-; IO_3^-; VO_3^-

Cr^{2+}; V^{2+}

O_2 (–H_2O_2); I_2; Ag^+; Cu^{2+} (–Cu^+)

(pH > 12)

(pH < 14)

Ti^{3+}, Mo^{3+} (t)

$V(OH)_2$ + $Mg(OH)_2$; $Cr(OH)_2$

1+ | 2+ | 3+ | 4+ | 5+

N_2O, закись азота ("веселящий газ"), бц., т. пл. −91, т. к. −88, $d = 1.98$, $\Delta H = +81$, р. в H_2O 56% (об.) (0°), $\mu = 0.17$, линейная мол. $:\overset{-}{N}=\overset{+}{N}=\ddot{O}$ или $:N\equiv\overset{+}{N}-\overset{-}{\ddot{O}}:$; 1.13 1.18; не реаг. с к., щ., O_2, но поддерживает горение · **5.75 H_2O** (8:46), клатрат

HNO_3 — NH_2SO_2OH ($-H_2SO_4$) → N_2O

NO —SO_2→ N_2O

NO, окись азота, г., бц., яд., т. пл. −164, т. к. −151, $d = 1.34$, $\Delta H = +90$, парамагн., $\mu = 0.16$, N—O 1.15, кратность связи = 2.5 $(\sigma + 1.5\pi)$, $\nu_{N=O}$ 1876; в бц. ж. и крист. (син. из-за примеси следов N_2O_3) – диамагн. мол. *цис*-N_2O_2 – трапеции (N—N 2.18, O—O 2.62), р. в H_2O, к., не поддерживает горение. Лиганд (:NO) – донор 3-х эл. и образ. дативную связь M→(NO)$^+$
1) Гр. $[M-(N\equiv O)^+]$ линейна (*sp*), N—O 1.1–1.2, ν_{N-O} 1580–1940
$Fe(:NO)_4$; $Ru(:NO)_5$; $Cr(:NO)_4$; $Mn(:NO)_3(:CO)$ $Fe(:NO)_2(:CO)_2$; $Co(:NO)(:CO)_3$, диамагн., $\Sigma e = 18$
$[Ru^{II}(NO)X_5]^{\pm n}$, X = NH_3, PR_3, H_2O, CN
$[M(NO)(CN)_5]^{n-}$, M = Fe, Mn ($n = 2$), Mn, Cr, V ($n = 3$); **$[Fe^{I}(NO)(H_2O)_5]^{2+}$**, бур. ион
2) Гр. $[M-(N=O)^-]$ угловая, ∠MNO 120 (sp^2), N—O 1.16, ν_{N-O} 1200–1040
$[IrГ(NO)(CO)(PR_3)_2][BF_4]$
$K_3[Co^{III}(NO)(CN)_5]$; $[Co^{III}(NO)(NH_3)_5]X_2$ [7]

HNO_3 (33%) — Cu; SO_2 → NO

NH_3 — O_2 (Pt, Rh, 800°) → NO

NO —O_2 (мгнов.); NO_2→ N_2O_3

$N_2O_3 \leftrightarrows NO + NO_2$ (100% при 100°, 90% при 25°); 116°, 1.86, 1.21, 1.12, 105°, 117°
азотистый ангидрид (окись-закись, трехокись); г. красно-бур., яд., $d = 1.45$, т. пл. −101, $\Delta H = +84$, ж. и крист. гол.; р. в H_2O с расслаиванием, в г. – плоские мол. $\mu = 2.12$; в стр. – $[NO]^+[NO_2]^-$, N—O 1.12 (в катионе), 1.21 (в анионе) [12]

N_2O_3 —O_2 (мгнов.); NO (600°, $-O_2$)— N_2O_4

$N_2O_4 \leftrightarrows 2NO_2$ −58 кДж
четырех-бц. 99.8% (21°), $\Delta H = +10$; двуокись бур. 100% (140°), $\Delta H = +34$
112°, 1.18, 1.75, 134°; 1.20, 132°
диамагн., $\mu = 0$; парамагн., $\mu = 0.29$
г., бур., яд, т. пл. −11, т. к. 21, ж. бур., крист. бц., электропроводны в 10^3 раз > ж., N_2O_4(ж.) $\leftrightarrows NO^+ + NO_3^-$, RCN, RCOOH, HNO_3 и др. доноры эл. усиливают дис. ($\longrightarrow$ [D:NO]$^+$);
$+ M \rightarrow M(NO_3)_n \cdot m N_2O_4 + NO$, M = Na, Cu, Fe, Mn и др. [32]

$Pb(NO_3)_2$ —t ($-PbO-O_2$)→ N_2O_4

N_2O_4 —O_3 (−78 → −25°)→ N_2O_5; N_2O_5 —20° ($-O_2$)→ N_2O_4

N_2O_5, азотный ангидрид, крист., бц., летучие, яд, т. пл. 41 (*p*), т. возг. 32, т. к. 45, взр., $d = 2.17$, $\Delta H = -42$, в стр. – $[NO_2]^+[NO_3]^-$, в г. – неионизированные мол., $\mu = 1.39$ [12,13]; 1.18, 95°, 112°, 1.50, 134°

$AgNO_3$ —Cl_2→ N_2O_5

N_2O_5 —O_3(ж.)→ NO_3

NO_3, перекись азота, бел. неуст. в-во, р. в эф.; 1.15, 1.50, 1.21, 130°
↓ H_2O
$HNO_3 + HNO_2 + O_2$

N_2O_4 —Cu (t)— HNO_3

N_2O_5 —H_2O ↕ $-H_2O$(P_2O_5)— HNO_3

HNO_3, азотная к., ж., бц., ($\xrightarrow{h\nu\text{-B}}$ $NO_2\uparrow + H_2O + O_2\uparrow$), кор.
т. пл. −41, т. к. 84 (экстраполировано),
$H_3O^+ + NO_3^- + N_2O_5 \rightleftarrows 3HNO_3 \rightleftarrows H_3O^+ + NO_2^+ + 2NO_3^-$, 100%
плоская мол., $\mu = 2.16$
· ***n* H_2O**, $n = 3$ (= $[H_7O_3]^+[NO_3]^-$); 1 (= $[H_3O]^+[NO_3]^-$) [18]
т. к. азеотропа с H_2O (68% HNO_3) = 122, $d = 1.40$, сильн к., $K \geqslant 20$ (конц. р-ры); 102°, 0.96, 1.41, 1.21, 116°, 130°, 114°

N_2O_5 —H_2O_2 (100%, −80°)→ HNO_4

HNO_4, надазотная к., взр., 1.5 M р-р сущ. ~30 мин, + $H_2O \longrightarrow$ $\longrightarrow HNO_2 + O_2$ [30]

HNO_3 —H_2O_2 (< 0°)→ HNO_4; HNO_4 —H_2O($-O_2$)→ HNO_3

N_2 —O_3 + H_2 (−190°)→ HNO_4

$[NO_2]BF_4$ —H_2O_2→ HNO_4

HNO_4 —NH_4OOH (CCl_4)→ NH_4NO_4

NH_4NO_4, пероксонитрат, разл. 5 [30]

N_2O ↑ $-H_2O$ — $H_2N_2O_2$

$H_2N_2O_2$, азотноватистая к., крист., бц., взр., р. в H_2O, сп., эф., $K_1 = 10^{-7}$, $K_2 = 10^{-12}$, оч. сл. окисл. и восст., $+ MnO_4^- \longrightarrow NO_3^-$; $+ [H\uparrow] \longrightarrow [NH_3OH]^+$ [3]

$H_2N_2O_2$ —O_2 (4000°, дуга); (Pt + оксиды Mn–Co)→ NO

NO —H_2; H_2S (взр.)→ $H_2N_2O_2$

HCl (эф.) — $M_2N_2O_2$ → $H_2N_2O_2$

$M_2N_2O_2$, гипонитриты, [3] M = Na (разл. 335, $\xrightarrow{t}$ Na_2O + $NaNO_2$ + N_2), Ag↓ (желт.), Ba/2; 1.25, 1.41, 120°; $[O-N=N-O]^{2-}$
цис- и *транс*-конфигурации

MNO_2 —NH_2OH; Na/Hg→ $M_2N_2O_2$

NH_2OH — $MeNO_3$ + + NaOMe → $M_2N_2O_3$

$K_3[N(SO_3)_3] \cdot H_2O$, нитридосульфонат, анион – $[O_3S-N-SO_3]^{3-}$, ∠ONO 121, N—S 1.61, S=O 1.47
$M_2[HN(SO_3)_2]$, имидосульфонаты [26]
$HN(SO_2Г)_2$, Г = Cl, F, имидосульфурилгалогениды [27]

$M_2N_2O_3$, гипонитраты [3] (соли несуществующей азотноватой к.), M = Li–Cs, Ca–Ba/2, Na(· H_2O) "соль Анжели", уст. при pH ≈ 7; разл. 290–370; анион плоский $[O-N=N(O)O]^{2-}$
N=N 1.26, N—O 1.31–1.35
$Na_4N_2O_4$↓, соль гидроазотистой к., порошок, желт., взр. > 100° или + H_2O

NO —HX (конц.)→ $M_2N_2O_3$

NO —HX ($-H_2O$)→ Соли нитрозония

N_2O_3 —MoF_6→ Соли нитрозония

Соли нитрозония (нитрозилы), [10] крист., бц., оч. гигр.
$[NO]HSO_4$, "нитрозилсерная к.", т. пл. 73;
$[NO]_2S_2O_7$, т. пл. 233, т. к. 360
$[NO]_2Se_2O_7$; $[NO]_2Se_3O_{10}$ [8]
$[NO]XF_4$, X = B, Br
$[NO]_2[MCl_6]$, M = Sn, Ti–Hf, Th, V [16]
$[NO]AlCl_4$; $[NO]Mo^{V}F_6$; $[NO]_2XeF_4$
$[NO][M(NO_3)_3]$, M = Cu, Mn
$[NO]_m[M(NO_3)_4]$ = "$M(NO_3)_m \cdot nN_2O_4$"
Кратность связи $[:N\equiv O:]^+ = 3(\sigma + 2\pi)$, N—O 1.06; $\nu = 1860-2400$ см$^{-1}$

N_2O_3 ↓ H_2O → HNO_2

HNO_2, азотистая к., HO—N=O ⇄ H—N(=O)=O
Изв. только в р-ре (конц. – гол) и в г. (плоские мол., *транс*-формы); 0.96, 102°, 111°, 1.43, 1.17
$H_2O + NO^+ \rightleftarrows HNO_2 \rightleftarrows H^+ + NO_2^-$
$K_{осн} = 10^{-7}$, $K_к = 10^{-3}$;
$+ H^+ \longrightarrow NO + HNO_3 + H_2O$

Соли нитрозония —H_2O→ HNO_2

Нитриты —H_2SO_4→ HNO_2

N_2O_4 —H_2O→ HNO_2, HNO_3

HNO_3 —As_2O_3; крахмал ($C_6H_{10}O_5)_x$; H_2(Pd)→ N_2O_4; HNO_2 —H_2O_2→ HNO_3

Нитриты, крист., бц. или св.-желт., летучи (500°, вак.)

	т. пл.		т. разл.
$LiNO_2$	220	· **H_2O**	
$NaNO_2$	284		320
KNO_2	438		350
$RbNO_2$	422		–
$CsNO_2$	398		–
$Ba(NO_2)_2$	–	· **H_2O**	200
Ag–NO_2↓	–		140

$\xrightarrow{t}$ $NO_2 + NO + N_2 + O_2 + ...$;
$[:NO_2]^-$ – ψ-тр-к (sp^2),
N—O 1.1–1.2; ∠ONO 113–132, сильн. окисл. в распл.
↓M_2O (300°)
M_3NO_3 = $[M_3O][NO_2]$, M = Na–Rb, мгнов. гидрол., в пустотах стр. $[Na_3O]$ (типа *анти*-ReO_3) – гр. $[NO_2]$ [28]

NO —MOH ($-N_2O-H_2O$)→ Нитриты

Нитраты —t($-O_2$); C; Fe→ Нитриты

Нитриты —Na (NH_3 ж.)→ $Na_4N_2O_4$

NONH$_2$, крист., оранж., разл. −30 ($\longrightarrow N_2 + NH_4NO_2$)

HNO_3 —HX ↕ H_2O— Соли нитрония

$[NO_2]^+X^-$, соли нитрония [8] (нитрилы), X = PF_6, AsF_6, VF_6, HSO_4, HS_2O_7, SO_3F, $Se_3O_{10}/2$, $Se_4O_{13}/2$, MoF_7, ClO_4, крист., бц., оч. гигр., оч. сильн. окисл., линейный катион $[O=N=O]^+$ (ср. изоэл. CO_2 !), N—O 1.15, $\nu_{[NO_2]^+}$ = 2350–2320, 1400 см$^{-1}$

Нитраты —H_2SO_4($-NaHSO_4$) — метод Глаубера→ HNO_3

$M[NO_3(HNO_3)_2]$, M = K–Cs [18]
$M[H(NO_3)_2]$, M = K–Cs

NO_2NH_2, нитроамид, крист., бц., т. пл. 75 с разл., р. в H_2O, сп., эф., $K_к = 10^{-7}$, $\mu = 3.6$, + $OH^- \longrightarrow H_2O + N_2$, уст. р-ры в MeCN; 1.43, 130°, 1.21, 115°, 1.01
двугранный ∠52 [29]

Нитраты [31]

	т. пл.	
крист., бц.		
$LiNO_3$	261	· **3 H_2O**
$NaNO_3$ "чилийская селитра"	308	разл. 380
KNO_3	334	разл. 400
$RbNO_3$	310	
$CsNO_3$	414	
$Ca(NO_3)_2$	561	· **4 H_2O**
$Ba(NO_3)_2$	592	
$Pb(NO_3)_2$	208 с разл.	
$AgNO_3$	210	разл. 300

р. в ж. NH_3; анион – плоский тр-к, ∠ONO 120 (sp^2), N—O 1.18–1.25; окисл. только в распл.; в г. – мол. $M^{I}NO_3$, стр. аналоги HNO_3;
$M(NO_3)_n \cdot xH_2O \xrightarrow{t} M_2O_n + H_2O + NO_2 + O_2$;
$M^{I}NO_3$, $M^{II}(NO_3)_2$, M = Li–Cs, Ca–Ba, Ni),
$\xrightarrow{t}$ $M(NO_2)_n + O_2 + NO + NO_2$
$M(NO_3)_n$, M = Cu, Be, Al, Mg, Fe, Co, Ni, Ti, Sn^{IV}, крист., летучи, р. в орг. р-рителях, гидрол.
↓ M^{I}_2O (300°)
$M^{I}_3[NO_4]$, ортонитраты, анион – тетраэдр, N—O 1.38 [16]

N_2O_4 —MCl_n; M($-$NO)→ Нитраты

1+ | 2+ | 3+ | 4+ | 5+

HNO_3, сильн. к., $K = 20$; 2–3% оч. слаб. окисл., (не реаг. с HI); ≈ 5% + Mg ⟶ $H_2\uparrow$ (в начале р-ции); 30% – окисл., конц. (≈ 60%) – оч. сильн. окисл. (+ 3 HCl + Au ⟶ ⟶ $H[AuCl_4]$ + NO + H_2O); Al, Cr, Fe – пассивир., Au, Pt, Rh, Ir – не реаг.

HNO_3 —[H↑]→ N_2O; HNO_3 —Cu (t); [H↑]; Fe^{2+}→ NO; NO —CrO_3; $HMnO_4$; HOCl→ HNO_3

N_2O —H_2SO_3 (медл.)→; NO —H_2SO_3→ N_2O

N_2O↑
р. в H_2O 56% (об.)

NO↑
р-р в H_2O 6% (об.)
↓ OH^-
$N_2 + N_2O + NO_2$

NO —Fe^{2+}→ **$[Fe^{I}(NO)^+(H_2O)_5]^{2+}$** бур. р-р

HNO_2 —HBr(t); HI; Fe^{2+}→ NO

HNO_2, оч. сильн. окисл. (в разб. р-ре), $K = 10^{-3}$,
H^+ ↑↓ OH^-
$[:NO_2]^-$, ψ-тр-к (sp^2), восст.

HNO_2 —H_2O_2(H^+)→ **[HOONO]**, $K_к > 10^{-6}$

HNO_3 —Cu; Hg; S; C; HI($-HIO_3$)→ NO_2

NO_2
↓ H_2O
$HNO_2 + HNO_3$ (окисл.)

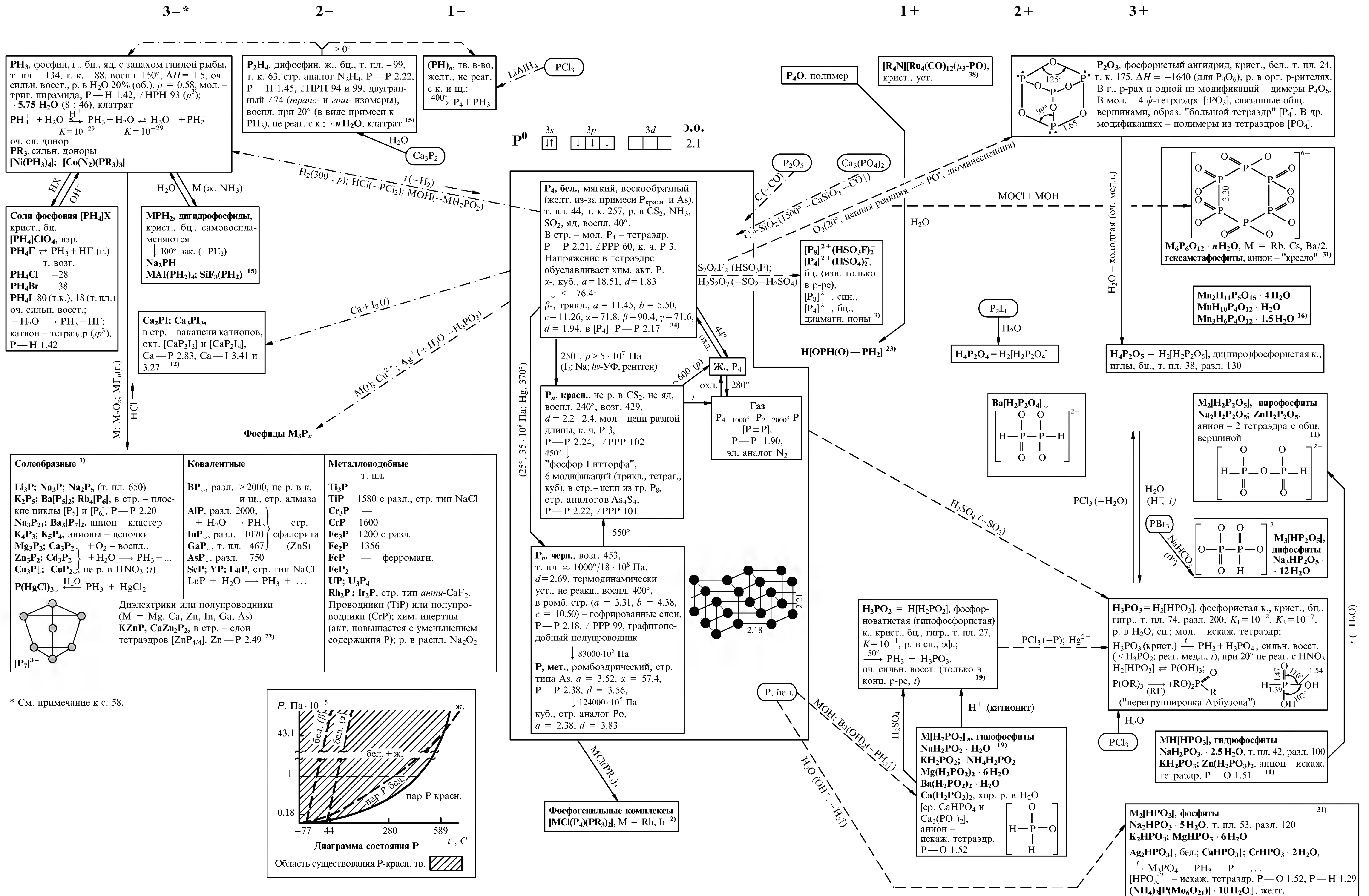
HNO_3 —H^+ ↕ OH^-— $[NO_3]^-$

NO —O_2 (мгнов.)→ NO_2; HNO_2 —O_2→ $[NO_3]^-$

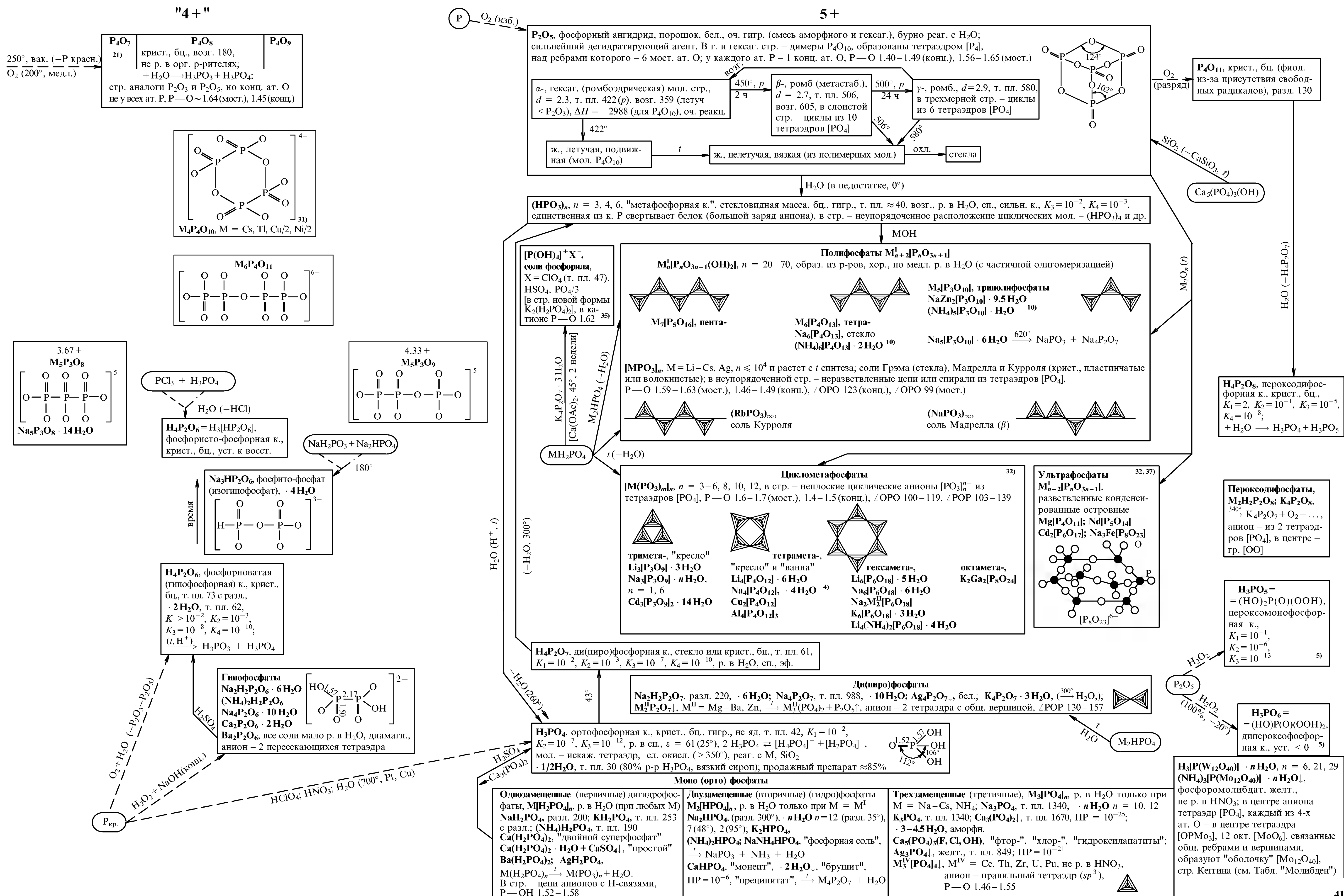
$[NO_3]^-$ —[H↑] (Al; Zn + OH^-)→; Ti^{3+}; Cr^{2+} (pH ~ 7); [H↑]; [H↑]

$[NO_3]^-$, плоский тр-к (sp^2), оч. сл. окисл. (в р-ре)

ФОСФОР



3–*   2–   1–   1+   2+   3+
PH_3, фосфин, г., бц., яд, с запахом гнилой рыбы, т. пл. −134, т. к. −88, воспл. 150°, ΔH = +5, оч. сильн. восст., р. в H_2O 20% (об.), μ = 0.58; мол. – триг. пирамида, P—H 1.42, ∠HPH 93 (p^3); · 5.75 H_2O (8 : 46), клатрат
$PH_4^+ + H_2O \overset{H^+}{\rightleftarrows} PH_3 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + PH_2^-$, $K = 10^{-29}$, $K = 10^{-29}$
оч. сл. донор
PR_3, сильн. доноры
$[Ni(PH_3)_4]$; $[Co(N_2)(PR_3)_3]$
P_2H_4, дифосфин, ж., бц., т. пл. −99, т. к. 63, стр. аналог N_2H_4, P—P 2.22, P—H 1.45, ∠HPH 94 и 99, двугранный ∠74 (транс- и гош- изомеры), воспл. при 20° (в виде примеси к PH_3), не реаг. с к.; · n H_2O, клатрат [15]
$(PH)_n$, тв. в-во, желт., не реаг. с к. и щ.; 400° → $P_4 + PH_3$
> 0°
$LiAlH_4$
PCl_3
H_2O
Ca_3P_2
HX
OH^-
H_2O
M (ж. NH_3)
$H_2(300°, p)$; HCl(−PCl_3); t(−H_2); MOH(−MH_2PO_2)
Соли фосфония $[PH_4]X$ крист., бц.
$[PH_4]ClO_4$, взр.
$PH_4Г \rightleftarrows PH_3 + НГ$ (г.) т. возг.
PH_4Cl −28
PH_4Br 38
PH_4I 80 (т.к.), 18 (т. пл.)
оч. сильн. восст.;
+ H_2O ⟶ PH_3 + НГ;
катион – тетраэдр (sp^3), P—H 1.42
MPH_2, дигидрофосфиды, крист., бц., самовоспламеняются
↓ 100° вак. (−PH_3)
Na_2PH
$MAl(PH_2)_4$; $SiF_3(PH_2)$ [15]
Ca_2PI; Ca_3PI_3, в стр. – вакансии катионов, окт. $[CaP_3I_3]$ и $[CaP_2I_4]$, Ca—P 2.83, Ca—I 3.41 и 3.27 [12]
$Ca + I_2(t)$
M(t); Cu^{2+}; Ag^+ (+ H_2O − H_3PO_3)
Фосфиды M_3P_x
M: M_2O_n; $MГ_n$(г.)
HCl
P^0 3s ⇅   3p ↓ ↓ ↓   3d   Э.О. 2.1
P_4, бел., мягкий, воскообразный (желт. из-за примеси $P_{красн.}$ и As), т. пл. 44, т. к. 257, р. в CS_2, NH_3, SO_2, яд, воспл. 40°.
В стр. – мол. P_4 – тетраэдр, P—P 2.21, ∠PPP 60, к. ч. P 3. Напряжение в тетраэдре обусловливает хим. акт. P.
α-, куб., a = 18.51, d = 1.83
↓ < −76.4°
β-, трикл., a = 11.45, b = 5.50, c = 11.26, α = 71.8, β = 90.4, γ = 71.6, d = 1.94, в $[P_4]$ P—P 2.17 [34]
250°, p > 5 · 10^7 Па (I_2; Na; hν-УФ, рентген)
P_n, красн., не р. в CS_2, не яд, воспл. 240°, возг. 429, d = 2.2−2.4, мол. – цепи разной длины, к. ч. P 3, P—P 2.24, ∠PPP 102
450° ↓
"фосфор Гитторфа", 6 модификаций (трикл., тетраг., куб), в стр. – цепи из гр. P_8, стр. аналогов As_4S_4, P—P 2.22, ∠PPP 101
550°
P_n, черн., возг. 453, т. пл. ≈ 1000°/18 · 10^8 Па, d = 2.69, термодинамически уст., не реакц., воспл. 400°, в ромб. стр. (a = 3.31, b = 4.38, c = 10.50) – гофрированные слои, P—P 2.18, ∠PPP 99, графитоподобный полупроводник
↓ 83000 · 10^5 Па
P, мет., ромбоэдрический, стр. типа As, a = 3.52, α = 57.4, P—P 2.38, d = 3.56,
↓ 124000 · 10^5 Па
куб., стр. аналог Po, a = 2.38, d = 3.83
2.21
2.18
(25°, 35 · 10^8 Па; Hg, 370°)
~600° (p)
охл.
44°
Ж., P_4
охл.   280°
t
Газ
P_4 1000° P_2 2000° P
[P≡P],
P—P 1.90,
эл. аналог N_2
$MCl(PR_3)_3$
Фосфогенильные комплексы $[MCl(P_4)(PR_3)_2]$, M = Rh, Ir [2]
Солеобразные [1]
Li_3P; Na_3P; Na_2P_5 (т. пл. 650)
K_2P_5; $Ba[P_5]_2$; $Rb_4[P_6]$, в стр. – плоские циклы $[P_5]$ и $[P_6]$, P—P 2.20
Na_3P_{21}; $Ba_3[P_7]_2$, анион – кластер
K_4P_3; K_5P_4, анионы – цепочки
Mg_3P_2; Ca_3P_2 + O_2 – воспл.,
Zn_3P_2; Cd_3P_2 + H_2O ⟶ PH_3 + ...
Cu_3P↓; CuP_2↓, не р. в HNO_3 (t)
$P(HgCl)_3$↓ $\overset{H_2O}{\longleftarrow}$ PH_3 + $HgCl_2$
$[P_7]^{3-}$
Ковалентные
BP↓, разл. > 2000, не р. в к. и щ., стр. алмаза
AlP, разл. 2000,
+ H_2O ⟶ PH_3
InP↓, разл. 1070
GaP↓, т. пл. 1467
стр. сфалерита (ZnS)
AsP↓, разл. 750
ScP; YP; LaP, стр. тип NaCl
LnP + H_2O ⟶ PH_3 + ...
Металлоподобные
т. пл.
Ti_3P —
TiP 1580 с разл., стр. тип NaCl
Cr_3P —
CrP 1600
Fe_3P 1200 с разл.
Fe_2P 1356
FeP — ферромагн.
FeP_2 —
UP; U_3P_4
Rh_2P; Ir_2P, стр. тип анти-CaF_2.
Проводники (TiP) или полупроводники (CrP); хим. инертны (акт. повышается с уменьшением содержания P); р. в распл. Na_2O_2
Диэлектрики или полупроводники (M = Mg, Ca, Zn, In, Ga, As)
KZnP, $CaZn_2P_2$, в стр. – слои тетраэдров $[ZnP_{4/4}]$, Zn—P 2.49 [22]
* См. примечание к с. 58.
P, Па · 10^{-5}
43.1
1
0.18
−77   44   280   589
t°, C
ж.
бел. (β)
бел. (α)
бел. + ж.
пар P бел.
пар P красн.
Диаграмма состояния P
Область существования P-красн. тв.
P_4O, полимер
$[R_4N][Ru_4(CO)_{12}(\mu_3\text{-PO})]$, крист., уст. [38]
P_2O_5
$Ca_3(PO_4)_2$
C(−CO)
C + SiO_2 (1500° − $CaSiO_3$ − CO↑)
O_2 (20°, цепная реакция ⟶ PO^*, люминесценция)
MOCl + MOH
H_2O
$S_2O_6F_2$ (HSO_3F); $H_2S_2O_7$(−SO_2−H_2SO_4)
$[P_8]^{2+}(HSO_3F)_2^-$
$[P_4]^{2+}(HSO_4)_2^-$, бц. (изв. только в р-ре),
$[P_8]^{2+}$, син.,
$[P_4]^{2+}$, бц.,
диамагн. ионы [3]
H[OPH(O)—PH_2] [23]
P_2O_3, фосфористый ангидрид, крист., бел., т. пл. 24, т. к. 175, ΔH = −1640 (для P_4O_6), р. в орг. р-рителях. В г., р-рах и одной из модификаций – димеры P_4O_6. В мол. – 4 ψ-тетраэдра [:PO_3], связанные общ. вершинами, образ. "большой тетраэдр" $[P_4]$. В др. модификациях – полимеры из тетраэдров $[PO_4]$.
125°   99°   1.65
H_2O – холодная (оч. медл.)
2.20
$M_6P_6O_{12}$ · n H_2O, M = Rb, Cs, Ba/2, гексаметафосфиты, анион – "кресло" [31]
$Mn_2H_{11}P_5O_{15}$ · 4 H_2O
$MnH_{10}P_4O_{12}$ · H_2O
$Mn_3H_6P_4O_{12}$ · 1.5 H_2O [16]
P_2I_4
H_2O
$H_4P_2O_4$ = $H_2[H_2P_2O_4]$
$H_4P_2O_5$ = $H_2[H_2P_2O_5]$, ди(пиро)фосфористая к., иглы, бц., т. пл. 38, разл. 130
$Ba[H_2P_2O_4]$↓
$M_2[H_2P_2O_5]$, пирофосфиты
$Na_2H_2P_2O_5$; $ZnH_2P_2O_5$, анион – 2 тетраэдра с общ. вершиной [11]
PCl_3 (−H_2O)
H_2O (H^+, t)
PBr_3
$NaHCO_3$ (0°)
$M_3[HP_2O_5]$, дифосфиты
$Na_3HP_2O_5$ · 12 H_2O
t (−H_2O)
H_2SO_4 (−SO_2)
H_3PO_2 = $H[H_2PO_2]$, фосфорноватистая (гипофосфористая) к., крист., бц., гигр., т. пл. 27, K = 10^{-1}, р. в сп., эф.;
50° ⟶ PH_3 + H_3PO_3,
оч. сильн. восст. (только в конц. р-ре, t) [19]
PCl_3 (−P); Hg^{2+}
H_3PO_3 = $H_2[HPO_3]$, фосфористая к., крист., бц., гигр., т. пл. 74, разл. 200, $K_1 = 10^{-2}$, $K_2 = 10^{-7}$, р. в H_2O, сп.; мол. – искаж. тетраэдр;
H_3PO_3 (крист.) $\overset{t}{\longrightarrow}$ PH_3 + H_3PO_4; сильн. восст. (< H_3PO_2; реаг. медл., t), при 20° не реаг. с HNO_3
$H_2[HPO_3]$ ⇄ $P(OH)_3$;
$P(OR)_3$ $\underset{(RГ)}{\longrightarrow}$ $(RO)_2P(O)R$
("перегруппировка Арбузова")
1.47   116°   1.54   1.39   102°
H_2O
PCl_3
P, бел.
MOH; $Ba(OH)_2$ (−PH_3↑)
H_2O (OH^-, −H_2↑)
H_2SO_4
H^+ (катионит)
$M[H_2PO_2]_n$, гипофосфиты
NaH_2PO_2 · H_2O [19]
KH_2PO_2; $NH_4H_2PO_2$
$Mg(H_2PO_2)_2$ · 6 H_2O
$Ba(H_2PO_2)_2$ · H_2O
$Ca(H_2PO_2)_2$, хор. р. в H_2O [ср. $CaHPO_4$ и $Ca_3(PO_4)_2$], анион – искаж. тетраэдр, P—O 1.52
$MH[HPO_3]$, гидрофосфиты
NaH_2PO_3, · 2.5 H_2O, т. пл. 42, разл. 100
KH_2PO_3; $Zn(H_2PO_3)_2$, анион – искаж. тетраэдр, P—O 1.51 [11]
$M_2[HPO_3]$, фосфиты [31]
Na_2HPO_3 · 5 H_2O, т. пл. 53, разл. 120
K_2HPO_3; $MgHPO_3$ · 6 H_2O
Ag_2HPO_3↓, бел.; $CaHPO_3$↓; $CrHPO_3$ · 2 H_2O,
$\overset{t}{\longrightarrow}$ M_3PO_4 + PH_3 + P + ...
$[HPO_3]^{2-}$ – искаж. тетраэдр, P—O 1.52, P—H 1.29
$(NH_4)_3[P(Mo_6O_{21})]$ · 10 H_2O↓, желт.



"4+"
P4O7 21)
P4O8
крист., бц., возг. 180,
не р. в орг. р-рителях;
+H2O⟶H3PO3+H3PO4;
P4O9
стр. аналоги P2O3 и P2O5, но конц. ат. O
не у всех ат. P, P—O ~ 1.64 (мост.), 1.45 (конц.)
250°, вак. (–P красн.)
O2 (200°, медл.)
M4P4O10, M = Cs, Tl, Cu/2, Ni/2
31)
M6P4O11
3.67+
M5P3O8
Na5P3O8 · 14 H2O
4.33+
M5P3O9
PCl3 + H3PO4
H2O (–HCl)
H4P2O6 = H3[HP2O6],
фосфористо-фосфорная к.,
крист., бц., уст. к восст.
NaH2PO3 + Na2HPO4
180°
Na3HP2O6, фосфито-фосфат
(изогипофосфат), · 4 H2O
время
H4P2O6, фосфорноватая
(гипофосфорная) к., крист.,
бц., т. пл. 73 с разл.,
· 2 H2O, т. пл. 62,
K1 > 10^-2, K2 = 10^-3,
K3 = 10^-8, K4 = 10^-10;
(t, H+) ⟶ H3PO3 + H3PO4
Гипофосфаты
Na2H2P2O6 · 6 H2O
(NH4)2H2P2O6
Na4P2O6 · 10 H2O
Ca2P2O6 · 2 H2O
Ba2P2O6, все соли мало р. в H2O, диамагн.,
анион – 2 пересекающихся тетраэдра
1.57 2.17 1.50
H2SO4
O2 + H2O (–P2O3–P2O5)
H2O2 + NaOH(конц.)
HClO4; HNO3; H2O (700°, Pt, Cu)
Pкр.
P
O2 (изб.)
5+
P2O5, фосфорный ангидрид, порошок, бел., оч. гигр. (смесь аморфного и гексаг.), бурно реаг. с H2O;
сильнейший дегидратирующий агент. В г. и гексаг. стр. – димеры P4O10, образованы тетраэдром [P4],
над ребрами которого – 6 мост. ат. O; у каждого ат. P – 1 конц. ат. O, P—O 1.40–1.49 (конц.), 1.56–1.65 (мост.)
124°
102°
возг.
α-, гексаг. (ромбоэдрическая) мол. стр.,
d = 2.3, т. пл. 422 (p), возг. 359 (летуч
< P2O3), ΔH = –2988 (для P4O10), оч. реакц.
450°, p
2 ч
β-, ромб (метастаб.),
d = 2.7, т. пл. 506,
возг. 605, в слоистой
стр. – циклы из 10
тетраэдров [PO4]
500°, p
24 ч
γ-, ромб., d = 2.9, т. пл. 580,
в трехмерной стр. – циклы
из 6 тетраэдров [PO4]
506°
580°
422°
ж., летучая, подвиж-
ная (мол. P4O10)
t
ж., нелетучая, вязкая (из полимерных мол.)
охл.
стекла
O2
(разряд)
P4O11, крист., бц. (фиол.
из-за присутствия свобод-
ных радикалов), разл. 130
SiO2 (–CaSiO3, t)
Ca5(PO4)3(OH)
H2O (в недостатке, 0°)
(HPO3)n, n = 3, 4, 6, "метафосфорная к.", стекловидная масса, бц., гигр., т. пл. ≈40, возг., р. в H2O, сп., сильн. к., K3 = 10^-2, K4 = 10^-3,
единственная из к. P свертывает белок (большой заряд аниона), в стр. – неупорядоченное расположение циклических мол. – (HPO3)4 и др.
MOH
H2O (–H4P2O7)
M2On (t)
[P(OH)4]+X–,
соли фосфорила,
X = ClO4 (т. пл. 47),
HSO4, PO4/3
[в стр. новой формы
K2(H2PO4)2], в ка-
тионе P—O 1.62 35)
Полифосфаты M(I)n+2[PnO3n+1]
M(I)n[PnO3n–1(OH)2], n = 20–70, образ. из р-ров, хор., но медл. р. в H2O (с частичной олигомеризацией)
M7[P5O16], пента-
M6[P4O13], тетра-
Na6[P4O13], стекло
(NH4)6[P4O13] · 2 H2O 10)
M5[P3O10], триполифосфаты
NaZn2[P3O10] · 9.5 H2O
(NH4)5[P3O10] · H2O 10)
Na5[P3O10] · 6 H2O ⟶(620°) NaPO3 + Na4P2O7
[MPO3]n, M = Li–Cs, Ag, n ≤ 10^4 и растет с t синтеза; соли Грэма (стекла), Мадрелла и Курроля (крист., пластинчатые
или волокнистые); в неупорядоченной стр. – неразветвленные цепи или спирали из тетраэдров [PO4],
P—O 1.59–1.63 (мост.), 1.46–1.49 (конц.), ∠OPO 123 (конц.), ∠OPO 99 (мост.)
(RbPO3)∞,
соль Курроля
(NaPO3)∞,
соль Мадрелла (β)
H4P2O8, пероксодифос-
форная к., крист., бц.,
K1 = 2, K2 = 10^-1, K3 = 10^-5,
K4 = 10^-8;
+H2O ⟶ H3PO4 + H3PO5
K4P2O7 · 3 H2O
[Ca(OAc)2, 45°, 2 недели]
M2HPO4 (–H2O)
MH2PO4
t (–H2O)
Циклометафосфаты 32)
[M(PO3)m]n, n = 3–6, 8, 10, 12, в стр. – неплоские циклические анионы [PO3]n^n– из
тетраэдров [PO4], P—O 1.6–1.7 (мост.), 1.4–1.5 (конц.), ∠OPO 100–119, ∠POP 103–139
тримета-, "кресло"
Li3[P3O9] · 3 H2O
Na3[P3O9] · n H2O,
n = 1, 6
Cd3[P3O9]2 · 14 H2O
тетрамета-,
"кресло" и "ванна"
Li4[P4O12] · 6 H2O
Na4[P4O12], · 4 H2O 4)
Cu2[P4O12]
Al4[P4O12]3
гексамета-,
Li6[P6O18] · 5 H2O
Na6[P6O18] · 6 H2O
Na2M(II)2[P6O18]
K6[P6O18] · 3 H2O
Li4(NH4)2[P6O18] · 4 H2O
октамета-,
K2Ga2[P8O24]
Ультрафосфаты 32, 37)
M(I)n–2[PnO3n–1],
разветвленные конденси-
рованные островные
Mg[P4O11]; Nd[P5O14]
Cd2[P6O17]; Na3Fe[P8O23]
P
[P8O23]6–
Пероксодифосфаты,
M2H2P2O8; K4P2O8,
⟶(340°) K4P2O7 + O2 + ...,
анион – из 2 тетраэд-
ров [PO4], в центре –
гр. [OO]
H3PO5 =
= (HO)2P(O)(OOH),
пероксомонофосфор-
ная к.,
K1 = 10^-1,
K2 = 10^-6,
K3 = 10^-13 5)
H2O2
P2O5
H2O2
(100%, –20°)
H3PO6 =
= (HO)P(O)(OOH)2,
дипероксофосфор-
ная к., уст. < 0 5)
H2O (H+, t)
(–H2O, 300°)
–H2O (260°)
43°
H4P2O7, ди(пиро)фосфорная к., стекло или крист., бц., т. пл. 61,
K1 = 10^-2, K2 = 10^-3, K3 = 10^-7, K4 = 10^-10, р. в H2O, сп., эф.
Ди(пиро)фосфаты
Na2H2P2O7, разл. 220, · 6 H2O; Na4P2O7, т. пл. 988, · 10 H2O; Ag4P2O7↓, бел.; K4P2O7 · 3 H2O, (⟶(300°) H2O,);
M(II)2P2O7↓, M(II) = Mg–Ba, Zn, ⟶ M(II)3(PO4)2 + P2O5↑, анион – 2 тетраэдра с общ. вершиной, ∠POP 130–157
t
H2O
M2HPO4
H2SO4
Ca3(PO4)2
H3PO4, ортофосфорная к., крист., бц., гигр., не яд, т. пл. 42, K1 = 10^-2,
K2 = 10^-7, K3 = 10^-12, р. в сп., ε = 61 (25°), 2 H3PO4 ⇄ [H4PO4]+ + [H2PO4]–,
мол. – искаж. тетраэдр, сл. окисл. (> 350°), реаг. с M, SiO2
· 1/2 H2O, т. пл. 30 (80% р-р H3PO4, вязкий сироп); продажный препарат ≈85%
1.52 1.57 OH
106°
112°
OH
OH
Моно (орто) фосфаты
Однозамещенные (первичные) дигидрофос-
фаты, M[H2PO4]n, р. в H2O (при любых M)
NaH2PO4, разл. 200; KH2PO4, т. пл. 253
с разл.; (NH4)H2PO4, т. пл. 190
Ca(H2PO4)2, "двойной суперфосфат"
Ca(H2PO4)2 · H2O + CaSO4↓, "простой"
Ba(H2PO4)2; AgH2PO4,
M(H2PO4)n ⟶(t) M(PO3)n + H2O.
В стр. – цепи анионов с H-связями,
P—OH 1.52–1.58
Двузамещенные (вторичные) (гидро)фосфаты
M2[HPO4]n, р. в H2O только при M = M(I)
Na2HPO4, (разл. 300°), · n H2O n = 12 (разл. 35°),
7 (48°), 2 (95°); K2HPO4,
(NH4)2HPO4; NaNH4HPO4, "фосфорная соль",
⟶(t) NaPO3 + NH3 + H2O
CaHPO4, "монетит", · 2 H2O↓, "брушит",
ПР = 10^-6, "преципитат", ⟶(t) M4P2O7 + H2O
Трехзамещенные (третичные), M3[PO4]n, р. в H2O только при
M = Na–Cs, NH4; Na3PO4, т. пл. 1340, · n H2O n = 10, 12
K3PO4, т. пл. 1340; Ca3(PO4)2↓, т. пл. 1670, ПР = 10^-25;
· 3–4.5 H2O, аморфн.
Ca5(PO4)3(F, Cl, OH), "фтор-", "хлор-", "гидроксилапатиты";
Ag3PO4↓, желт., т. пл. 849; ПР = 10^-21
M(IV)3[PO4]4↓, M(IV) = Ce, Th, Zr, U, Pu, не р. в HNO3,
анион – правильный тетраэдр (sp3),
P—O 1.46–1.55
H3[P(W12O40)] · n H2O, n = 6, 21, 29
(NH4)3[P(Mo12O40)] · n H2O↓,
фосфоромолибдат, желт.,
не р. в HNO3; в центре аниона –
тетраэдр [PO4], каждый из 4-х
ат. O – в центре тетраэдра
[OPMo3], 12 окт. [MoO6], связанные
общ. ребрами и вершинами,
образуют "оболочку" [Mo12O40],
стр. Кеггина (см. Табл. "Молибден")

1+ **2+** **3+** **5+**

HPF_2, г., бц., т. пл. –124, т. к. –65, μ = 1.32, мол. – пирамида, P—H 1.41, P—F 1.58, ∠FPF 99, ∠HPF 96; $+H_2O \longrightarrow H_2 + HPOF_2 + HF + H_3PO_2$

HI + Hg (–Hg_2I_2); P_2O_3 —I_2(P)→; P —HI (–PH_4I); $I_2(CS_2)$→; P —$Г_2$; НГ(BrF)→

	т. пл.	т. к.	μ
P_2F_4, г., бц., неуст.	–86	–6	—
P_2Cl_4, ж., бц.	–28	180	—
P_2I_4, крист., оранж.	126	разл	0.45

мол. – $Г_2P$—$PГ_2$, P—P 2.2–2.3, P—Г 1.59 (F), 2.48 (I), ∠ГРГ 99 (F), 102 (I), ∠ГРР 94 [18]

$Г_2$ →; ← H_2 (разряд); Hg; HF

	т. пл.	т. к.	ΔH	μ	P—Г (г.)	∠ГРГ
PF_3, г., бц., яд	–151	–101	–959	1.03	1.55	97
PF_2Cl, г., бц., яд	–165	–47	—	—	1.57; 2.03	—
PF_2Br, г., бц., яд	–134	–16	—	—	—	—
PF_2I, г., бц., яд	—	—	—	—	—	—
$PFCl_2$, г., бц., яд	–144	+14	—	—	1.55 (F) 2.02 (Cl)	—
$PFBr_2$, г., бц., яд	–115	78	—	—	—	—
PCl_3, ж., бц.	–90	75	–314	0.78	2.04	100
PBr_3, ж., бц.	–40	173	–175	0.52	2.23	101
PI_3, крист., красн. [25]	+61	разл.	–46	0.34	2.46	102

гигр. в-ва, р. в CS_2, CCl_4, эф., бзл.; $+ H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + НГ$; мол. [:$PГ_3$] – ψ-тетраэдр, донор 2 эл., образ. дативную связь P:←M (за счет $d\pi$-орбиталей P), стабилизирует M^0

$[Cr(PF_3)_6]$; $KRe(PF_3)_5$; $[Pt(PF_3)_4]$; $[Ni(PCl_3)_4]$

$PCl_3 \cdot n L$, L = Br_2 (n = 2, 9); NH_3 (n = 5); Me_3N

PI_2CF_3

$HPOF_2$, мол. – искаж. тетраэдр, P—H 1.39, P—F 1.54, P—O 1.44, ∠HPO = ∠FPO 117, ∠HPF = ∠FPF 101

4+
$(PF_3)_2O$
г., бц., т. к. –18;
$\xrightarrow{20°}$ PF_3 + **(POF_x)**

$(PO_2F)_n$, крист., бц.
PO_2Cl, масло, бц.
$(PO_2CF_3)_n$

	т. пл.	т. к.
$(POF_2)_2O$, ж.	0	72
$(POCl_2)_2O$, ж.	–16	65

P_2O_5 — NH_4F; HF (40%) →

$H_2[PO_3F]$, ж., бц., d = 1.8, $K_1 \approx K_2 \approx 10^{-5}$; $+ H_2O \longrightarrow HF + H_3PO_4$
$M_2[PO_3F]$, M = M^I, NH_4, Ca/2, уст. к H_2O, анион – искаж. тетраэдр, P—O 1.51, P—F 1.59 [6]

H_2O (0°); KH_2PO_4 — HSO_3F →

$H[PO_2F_2]$, ж., бц., d = 1.6, сильн. к.; $+ H_2O \longrightarrow HF + H_3PO_4$ [30]
$M[PO_2F_2]$, анион – искаж. тетраэдр, P—O 1.47, P—F 1.58, ∠OPO 122, ∠FPF 97
$H[PO_2Cl_2]$, ж., бц., т. пл. –28, уст. при 20°; $+ H_2O \longrightarrow HCl + H_3PO_4$
$M[PO_2Cl_2]$
$M[PO_2Br_2]$

$PF_2(O)OOCF_3$ [14]

P_2O_3 —Cl_2; Br_2 (бурно)→; SO_2Cl_2; O_2(Pt, t)→

Оксогалогениды [7]	т. пл.	т. к.	ΔH	μ	P—Г
POF_3, г., бц.	–39 (p)	–40 (возг)	–1218	1.77	1.52
POF_2Cl, г., бц.	—	—	—	—	—
$POFCl_2$, г., бц.	—	—	—	—	—
$POCl_3$ ж., бц.	+1	107	–602	2.40	1.99
$POCl_2Br$, ж., бц.	—	79	—	—	—
$POBr_3$, крист., бц.	56	192	–460	—	2.17
POI_3, крист., фиол.	50	—	—	—	—

$POГ_3$, гигр., р. в орг. р-рителях; $+H_2O \longrightarrow H_3PO_4 + НГ$; $POBr_3$ и POI_3 разл. на свету; $POCl_3$ (ε = 14) – р-ритель $МГ_n$, мол. – искаж. тетраэдр (sp^3), P=O 1.45, ∠ГРГ ~ 103, ∠ОРГ 114

LiI

$PO(NCS)_3$, ж.

P_2O_5 ↑; P —BrF_5→; $Г_2$ →; ← t (–$Г_2$), Г = Cl (100°); Br (35°)

	т. пл	т. к.	ΔH	μ
PF_5, г., бц.	–94	–85	–1594	—
PF_4Cl, г., бц.	–132	–43	—	—
PF_3Cl_2, г., бц.	–125	+7	—	0.68
PF_2Cl_3, г., бц.	—	—	—	0
PF_3Br_2, ж.	–20	разл. 15	—	—
PCl_4F, ж., бц.	–63	67	—	0.21
PCl_5, крист., бц.	160, возг.	159 (p)	–433 [13]	—
PBr_5, крист., оранж.	106 с разл.	—	–231	—
PI_5, крист., черн.	40 [27]	—	—	—

MI

$PГ_5$ – оч. гигр. в-ва, р. в CCl_4, CS_2, бенз.; мол. PF_5, PF_nCl_{5-n}, PCl_5 (г.), – триг. бипир. (sp^3d), P—Г (экв.) 1.54 (F), 2.02 (Cl), P—Г (акс.) 1.58 (F), 2.14 (Cl). $[PCl_4]^+[PCl_6]^-$, $[PBr_4]^+Br^-$ образ. стр. типа CsCl
$PCl_5 \cdot n L$, L = NH_3, N_2O_4, $SeCl_4$, $MoCl_4$

HF(SO_2, ж) →; ← 20° (медл); O_2F_2; NOCl; N_2O_4; XeF_6; MPO_3 —BF_3→

HPF_6, масло, бц., · 6 H_2O, т. пл. 32, сильн. к.
$M^+[PF_6]^-$, M = Na(· H_2O), K – Cs, Tl, Ag (р. как $MClO_4$), [O_2], [NO], [NO_2], [PCl_4], [PBr_4], [Ir(O_2)(PR_3)$_4$], [Xe_2F_{11}]
$[ЭCl_4]^+[PCl_6]^-$, Э = P, As, анионы – окт. (sp^3d^2), P—Г 1.59 (экв.), 1.73 (акс.) (F), 2.07 (Cl), $[PF_6]^-$ уст. при pH > 7

$[PF_4]^+[Sb_3F_{16}]^-$ [9]
$[PCl_4]^+X^-$, X = F, [PCl_6], [PF_6], [BCl_4], [ICl_2]
P_2Cl_9Br = $[PCl_4]_3^+[PCl_3Br]^+Br_2^-[PCl_6]_2^-$ [8]
$[PBr_4]^+X^-$, X = F – Br, [Cl_3], [Br_3] (= "PBr_7"), [PF_6], катионы – тетраэдры (sp^3), P—Г 1.98 (Cl), 2.15 (Br)
$[PI_4]^+[AlI_4]^-$, катион – искаж. тетраэдр, P—I ≈ 2.4 [24]

PI_3 —$I_2 + AlI_3$ (CS_2)→

$H_2[PO_3(NH_2)]$, крист., бц., $K_1 = 10^{-3}$, $K_2 = 10^{-8}$, $\xrightarrow{100°}$ NH_4PO_3
$Ag_2[PO_3(NH_2)]$↓
$Na_2[PO_3(NH_2)]$ $\xrightarrow[-H_2O]{210°}$ **$Na_4[(PO_3)_2NH]$** $\xrightarrow[-H_2O]{450°}$ **$Na_6[(PO_3)_3N]$**
амидофосфат — имидодифосфат — нитридотрифосфат

$[P_2I_5]^+[AlI_4]^-$, катион – $[I_3P—PI_2]^+$, P—P 2.22, P—I 2.41 [24]

$P(NCS)_3$, ж.

HPF_4, т. пл. –89, т. к. –36, неуст., мол. – триг. бипир., P—F 1.55 (экв.), 1.59 (акс.), P—H 1.36, ∠HPF 90 (акс.), 124 (экв.)
$[R_4N]^+[HPF_5]^-$ [24]

H_3PO_3 —HF→

NH_3 ж. (изб.) ↓

$P_2(NH)_3$, имид

t ↓; t (–H_2)

NH_3 (ж.)

$PO(NH_2)_3$, крист., бц., медл. гидрол., мол. – искаж. тетраэдр, P—O 1.51, P—N 1.66; **$PO(N_2H_3)_3$**
$[PO(NH_2)(NH)]_4$, оксоамидоимид
↓ t (–NH_3)
$(PON)_n$, оксонитрид, порошок, бел., аморфный или крист., не р., нелетуч., $\xrightarrow{1000° (вак.)}$ P_2O_5 + PN; + NH_3 ⟶ **P_4ON_6** [26]

PN —$[NH_4]H_2PO_4$ (927°)→

$H[PO_2(NH_2)_2]$, крист., бц., пятиосн. к., $K_1 = 10^{-5}$
$H_n[—PO_2(NH)]_n$, n = 3 – 6, **метафосфимовые к.**, крист., бц., р. в H_2O, медл. гидрол. → NH_4PO_3, мол. – циклы, наиболее уст. при n = 4
$M_n[–PO_2(NH)]_n$ $\xrightarrow{M (ж.\ NH_3)}$ **$M_{2n}[PO_2N]_n$**

$M[P(N_3)_6]$, азидофосфаты, M = [R_4N], Cs

125°, вак. (–NH_3)

N≡P(NH_2)$_2$, амидонитрид, т. пл. 162; **[N≡PX_2]$_n$**, X = NCS (n = 3, 4), CF_3; N≡**P(N_3)$_2$** = "PN_7", азидонитрид
N≡P=NH, имидонитрид ("фосфам"), порошок, бел., не р. в к., щ.

LiNH$_2$ →

Li[PN_2], крист., бц., уст. до 1000°, не р. в к., щ.
$Mg_2[PN_3]$, анион – цепи тетраэдров, P—N 1.76, Mg—N 2.09 [28]

↓ 400°, вак. (–NH_3)
P_3N_5, нитрид

P_4N_6, крист., бц., не р. в к., щ., воспл. на возд.

> 700° (–N_2); 700° (–N_2)

P≡N, крист., желто-кор.; $\xrightarrow{800°}$ P_4 + N_2; не р. в к., щ.; мол. PN сущ. в г., P—N 1.49, μ = 2.75

Hg (–Hg_2I_2)

$(CF_3P)_n$, n = 4, 5, в мол. – циклы [P_n]

F₃C–P, P–P 2.21, P–C 1.87, C–F 1.32; F_3C, CF_3

t ↑

H_2PCF_3 — H, H, P, 1.90, C, F, F, F, 97°, 108°, 1.43

H_2PF_3, т. пл. –47, т. к. +1, разл. при 20°

HF ↑ H_3PO_2

PCl_5 —NH_4Cl (t, p) (–HCl)→

$(NPX_2)_n$, X = F, Cl, Br, SCN, NH_2, R, n > 3, **фосфонитрилгалогениды, -роданиды, -амиды, -алкилы,** и т. д. **(фосфазены)**
$(NPCl_2)_n$, крист., бц., не смачиваются H_2O, уст. к к., щ., р. в эф., μ = 0.5

n	т. пл.	т. к.
3	114	256
4	123	328
5	41	224
6	90	262
7	–18	—
∞	—	> 250

при n = 3 – плоские циклы, P—Г 1.52 (F), 1.98 (Cl); при n = 4 циклы – неплоские
↓ 250° (полимеризация)
прозрачная каучукоподобная масса (линейные полимеры)
↓ 350° (деполимеризация)
олигомеры
$(NPCl_2)_n \cdot m L$, L = SO_3 (m = 3); $HClO_4$ (m = 1, 2)

Г, P, N, 1.60, 120°, 102°

В молекуле 3 сопряженных двойных связи (не ароматическая система)

	т. пл.	т. к.		т. пл.
$(NPF_2)_3$	28	52	**$(NPBr_2)_3$**	192
$(NPF_2)_4$	30	120	**$(NPBr_2)_4$**	202

$N_4P_4F_nCl_{8-n}$, т. пл. 63 (n = 1), –5 (n = 7), т. к. 301 (n = 1), 117 (n = 7)

СЕРНИСТЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФОСФОРА [29)]

Полисульфиды
$(PS)_n$; $(P_2S_{11})_n$; $(P_2S_{14})_n$, желт. в-ва, не р. в H_2O и орг. р-рителях, р. в щ., разл. 200

↑ $SCl_2 + S_2Cl_2$ — $P_{красн.}$ — $S(t)$ →

Сульфиды [17)]
крист., желт., летучие, р. в CS_2, бзл., нафталине (распл.), воспл. на возд. (t), гигр. (кроме P_4S_3)

	P_4S_2	P_4S_3	P_4S_4 $(PS)_n$	P_4S_5	P_4S_n ($n = 5.5-6.7$)	P_4S_7	P_4S_9	P_4S_{10} (2 формы)
т. пл.	46	174	—	162 с разл.	232 с разл.	308	250 с разл.	288
т. к.	—	408 наиболее уст.	—	—	—	523	—	514

В мол. всех P_4S_n – тетраэдр $[P_4]$, P — P 2.2, S (мост.) – на ребрах тетраэдра, при $n > 6$ S – конц., P — S 2.1 (мост.), 1.9 (конц.); P_4S_6 и P_4S_{10} – стр. аналоги P_4O_6 и P_4O_{10}

P_4Se_3, крист., оранж. т. пл. 247 [33)]

Оксосульфиды
3.5+: **$P_4O_4S_3$**; 4+: **P_4O_7S** [36)]; 5+: **$P_4O_4S_6$**, **$P_4O_6S_4$**, т. пл. 102, т. к. 295; **$P_4O_7S_3$**

Тиогалогениды [20)] 5+	т. пл.	т. к.	μ
PSF_3, г., бц., воспл.	−149	−52	0.63
$PSCl_3$, ж.	−36	125	1.41
$PSBr_3$, крист.	37	206	—
PSFClBr	—	98	—
PSI_3, крист.	47	—	—

В тетрамерных мол. – тетраэдр $[P_4]$, P — P 2.20, P — S 1.86 – 2.19, P — Г 2.19 (Br), 2.48 (I), в г. – мономеры $PSГ_3$ – искаж. тетраэдры
$P_4S_3I_2$, крист., оранж., т. пл. 121, 3 ат. S-мост. вдоль ребер, 2 ат. I-конц.,
$PS(NCS)_3$, ж.

Тиофосфаты [23)]

3+	4+		5+
$M_3[PS_3]$ **$M_4[P_4S_8]$**, уст. к гидрол., в анионе – квадрат $[P_4]$	**$[R_4N]_2[H_2P_2S_6]$** **$M^{II}_2[P_2S_6]$**, M = Cd, Hg, Sn, Fe, анион – 2 пересекающихся тетраэдра	**$Zn_4[P_2S_6]_3$ = $Zn_4[P^{IV}_2S_6] \cdot [P^{V}_2S_6]_2$**	**$H_3[PS_4]$** **$M_3[PS_4]$**, $+ H_2O \longrightarrow H_2S + M_3[PS_nO_{4-n}]$, $n = 0-3$, анион – тетраэдр **$Ag_7[PS_6]$** **$Ag_4[P_2S_7]$**, анион изостр. $[P_2O_7]^{4-}$

Во всех анионах P — S 1.99 – 2.12, P — P 2.28

Оксотиофосфорные к. и оксотиофосфаты

$S_nГ_2$ (эф., −20°) →
$H_3[PO_3S]$, $K_2 = 10^{-6}$, $K_3 = 10^{-11}$
$Na_3[PO_nS_{4-n}] \cdot xH_2O$, $n = 1, 2, 3$
$M_3[P_3O_3S_6]$, M = Na, Tl, в анионе – цикл $[P_3O_3]$

$[(HO)_2OP]_2S_n$, $n = 3, 10$, быстро гидрол.
$Ba_4[P_2O_6]S_n$, уст.

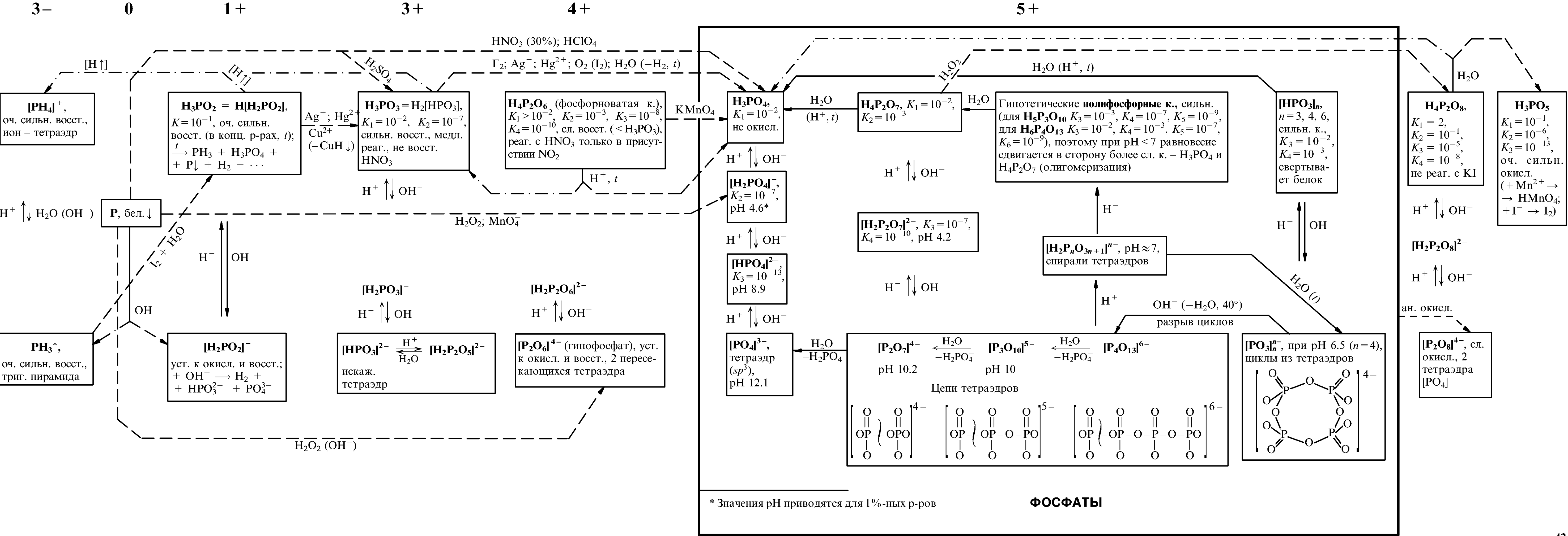
$I_2(HCl)$ →
$H_4P_2S_2O_6$, дитионадфосфорная, сильн. к., сущ. в р-ре; $+OH^- \rightarrow S^{2-} + S + PO_4^{3-}$, стр. аналог $H_4P_2O_8$
↑ $HClO_4$
$K_2H_2P_2S_2O_6$↓

Na_2HPO_4 —$NaHSO_4$→
$HOSO_2OPO(OH)_2$, пиросернофосфорная к., $+ H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + H_3PO_4$
$Na_3[PSO_7]$
$Ba_3[PSO_7]_2$, хор. р., уст.

$PS(NH_2)_3$, крист., бц., медл. гидрол.

$(SPN)_n$

ИОНЫ ФОСФОРА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ



МЫШЬЯК, СУРЬМА, ВИСМУТ

3−*

Na_3SbCl_6 — $NaBH_4$ (H_2O) [18] →

AsH_3, арсин	SbH_3, стибин	BiH_3, висмутин
г., бц., оч. ядовиты, с запахом чеснока	H_2S	оч. неустойчив
т. пл. −117	−94	—
т. к. −62	−18	—
разл. 300	150, взр. 20	медл. ⩾ 20
ΔH +67	+147	+231
р. в H_2O ≈ 17% (об.)		
р. в CS_2 ≈ 99% (об.)		
μ 0.22	0.12	
мол. – триг. пирамиды		
Э—Н 1.52	1.71	
∠НЭН 92	91 (p^3)	
не обладают донорной акт., сильн. восст.		
$\cdot$ **5.75 H_2O** (8 : 46), клатрат		

[Н↑], р-ция Марша ← $Э^{III}$, $Э^{V}$

М (ж. NH_3); $HgCl_2$ →

M^IAsH_2, М = Li–K, крист., желт., разл. 0 (Li), 10 (Na), 80 (K) ($\longrightarrow$ H_2 + MAs^I)
$HAs(HgCl)_2$↓, крист., желт.
$KSbH_2$, уст. < $KAsH_2$

AsR_3, триалкиларсины, сильные доноры эл.
$[Pt(AsR_3)_4]$
$[IrCl(CO)(AsR_3)_2]$

$[Ph_4As]^+X^-$, X = ClO_4↓, I, OH, **соли тетрафениларсония**

$[R_4Sb]^+X^-$, оч. неуст.

HCl

2−

$SnCl_4$ (эф.) → **As_2H_4** (∠ ~100°)

$(AsH)_n$, красн., полимер, р. в HNO_3 ← $SnCl_2$ — $AsCl_3$

$[Me_2As–]_2$, какодил, ж., с отвратительным запахом, т. к. 170, воспл. на возд.

As_2O_3 — CH_3COOK (t) →

$[AsMe_2]^+X^-$, X = Cl, CN, S/2, соли какодила, O/2 (окись), ж., с отвратительным запахом

t (−H_2) (р-ция Марша, получение Э особой чистоты) [18]

2/n+

	$4s$	$4p$	$4d$	э.о.
As^0	↓↑	↓ ↓ ↓		2.2
	$5s$	$5p$	$5d$	
Sb^0	↓↑	↓ ↓ ↓		1.9
	$6s$	$6p$	$6d$	
Bi^0	↓↑	↓ ↓ ↓		1.7

Ионы As, Sb, и Bi в водном р-ре см. с. 47

	As	Sb	Bi
	мет., серые, хрупкие		мет., серебристо-бел.
d	5.72	6.62	9.80
т. пл.	817/36 · 10^5 Па	630	271
т. к.	615, возг.	1634	1564
		р. в к.-окисл.	
	р. в щ. (t)		
$E_0 Э^{3+}/Э_{тв}$	+0.30	+0.24	+0.23
	мет. проводимость (растет от As к Bi)		
	α- гексаг. (ромбоэдрическая) стр., близкая черн. Р		
a	4.12	4.50	4.75
α	54.1	57.1	57.2
	к. ч. 3 (= 8 − 5)		
Э—Э	2.78	3.18	3.64
между слоями	3.33	3.36	3.53
	↓ возг. в атм. H_2	↑ 270 (As)	
	β-, порошки, черн. аморфн. или "зеркало" уст. на возд.		
d	4.7 – 5.1	5.3	
		> −80° (−SbH_3)	
	γ-, крист., желт., воскообразные, d = 1.97, разл. 358, р. в CS_2, летучи с H_2O-паром, оч. реакц. (окисляются на возд.); в стр. – мол. As_4 – тетраэдры, As—As 2.44	содержит ≈10% SbH_3	

$h\nu$-B

t → **ж.** As (p), Sb, Bi → t → **г.** $Э_4 \overset{t}{\rightleftarrows} 2Э_2 \overset{t}{\rightleftarrows} 4Э$; Э = As, Sb; $Bi_2 \rightleftarrows 2Bi$, эл. аналоги N_2 → быстрое охл.

SbH_3 — O_2 (−90°) →

М →

	$M_3Э_n$ [20]			
	Арсениды	**Антимониды (стибиды)**	**Висмутиды**	стр. тип
Солеобразные		**CsSb; M_2Sb; Li_3Sb_2**	**M_2Bi_4; MBi**	CuAu
	M_3As, M = Li–K	**M_3Sb**, M = Li–K	**M_3Bi**, M = Li–K, сине-фиол.	Na_3As
	M_3As_{11}	**M_4Sb_7; M_2Sb_4; $LiSb_2$**		
	$SrAs_3$; Sr_3As_4; $Ba_3[As_7]_2$	+ H_2O ⟶ MOH + $ЭH_3$↑		
	Ca_3As_2; $CaAs_2$	**Mg_3Sb_2; $BaSb_3$**	**$Ca_{11}Bi_{10}$**	CuAu
	Mg_3As_2; Cu_3As_2	**$Ca_{11}Sb_{10}$; $Ba_3[Sb_7]_2$;**	**Mg_3Bi_2**	La_2O_3
	Zn_3As_2; $ZnAs_2$	**$Ca_{16}Sb_{11}$**, фазы Цинтля		
		ZnSb; CdSb		
	+ HCl ⟶ $ЭH_3$↑ + MCl; в стр. – кластеры [$Э_7$], кольца, цепи, Э—Э 2.53 (As), 2.84 (Sb)			
Ковалентные	**AlAs**, т. пл. 1740	**AlSb**	**LnBi**	NaCl
	GaAs; InAs, т. пл. 1238, 943, стр тип сфалерита, полупроводники; **LnAs**; + H_2O ⟶ AsH_3↑ + …	**GaSb**; **InSb**; **LnSb**		
	$Ba[Zn_2As_2]$, в стр. – слои тетраэдров [$ZnAs_{4/4}$]	**$CsSnSb_3$**, сущ. в г.; **$Ca_{14}AlSb_{11}$** [30]		
Металлоподобные	**TiAs; ZrAs**	**Ti_4Sb**		
	NiAs, стр. тип NiAs, "красный Ni-колчедан"	**TiSb; CoSb; NiSb** ("брейтгауптит"), стр. тип. NiAs	Ag, Zn, Cd, Pb, Sn, Fe–Ni не образ. висмутидов	
	FeAs; CoAs			
	VAs; CrAs, стр. тип MnP;	**$TiSb_2$; $CoSb_2$; $NiSb_2$**, стр. тип FeS_2 ("марказита")	**U_3Bi_4, $PtBi_2$, Au_2Bi** – интерметаллиды	
	V_5As_3	**NiSbS**, "ульманнит"		
	$FeAs_2$, "леллингит"			
	FeAsS, "мышьяковый колчедан" ("арсенопирит")	**Cu_3Sb, Cu_2Sb**		
	Cu_3As_2↓			
	$As(HgCl)_3$↓, кор. ↓ $HgCl_2$			
	Hg_3As_2↓, черн.			
	$Ag_3Э \cdot 3AgNO_3$ = $[ЭAg_6]^{3+}(NO_3)_3^-$, крист., желт.			

$ЭH_3$ — Cu^{2+} → Cu_3Sb, Cu_2Sb; — $HgCl_2$ → Hg_3As_2; — $AgNO_3$ → $Ag_3Э \cdot 3AgNO_3$

Легкоплавкие сплавы Bi (эвтоники)

т. пл.	Состав сплава, %			
	Bi	Pb	Sn	Cd
69 – 89 (сплав Гутри)	47.4	19.4	19.9	13.3
69 – 75 (сплав Вуда)	50	25	12.5	12.5
92	50	30	20	—
48	36	28	6	30-Hg
пл. при трении	29	57	—	14-Hg
Типографский сплав	—	60	15	25-Sb

Na + L →

Полианионы Цинтля
$[Na_2L_4]Bi_4$
$[Na_3L_4]Sb_7$
$[Na_3L_n]As_{11}$,
L = En, криптанд [30]

$BiГ_3$ — $NaM(CO)_n$ →

$(CO)_3[CoAs_3]$, мол. – триг. пирамида, As—As 2.37, Co—As 2.44
$Bi[Co(CO)_4]_3$
$BiIr_3(CO)_9$, тетраэдрические кластеры, Bi—Ir 2.76 [4]

$H_2S_2O_7$ (HSO_3F; −SO_2); $K_2S_2O_8$ + $S_2O_6F_2$; HSO_3F; $BiCl_3$ + $AlCl_3$ ($NaAlCl_4$) →

$[As_8]^{2+}$, $[As_4]^{2+}$, $[Sb_4]^{4+}$, сущ. в р-ре; бц. катионы, диамагн. (син. из-за примеси $[S_8]^{2+}$)
$[Bi_5]^{3+}[AlCl_4]_3^-$, т. пл. 253
$[Bi_8]^{2+}[AlCl_4]_2^-$
$[Bi_9]^{5+}Bi^+[HfCl_6]_3^{2-}$, катионы– $[Bi_n]^{m+}$, n = 3 – тр-к, n = 5 – триг. бипир., n = 8 – квадратная антипризма и n = 9 – трехшапочная триг. призма, Bi—Bi 3.1 – 3.9 [1]

3+

$Э_2S_3$ — O_2 (t) →

O_2; H_2O (t) / H_2; C; KCN

As_2O_3, стекло или	**Sb_2O_3**↓
крист., куб., бц.	
т. пл. 278, ΔH = −665, р. в H_2O (≈ 2%), "арсенолит" ("мышьяковый цвет"), d = 3.87	ΔH = −707, р. в HCl, HNO_3, конц. H_2SO_4, щ., "сенармонтит", d = 5.58
в узлах алмазной стр. – мол. $Э_4O_6$ [стр. аналоги P_4O_6; Э—О 1.78 (As), 1.98 (Sb)] [26]; к. ч. Э = 3 + 3	
↓ 221°	570° ↓↑ 360° ($p\,O_2$)
монокл., "клаудетит", d = 4.29	ромб., "валентинит", ("сурьмяный цвет"), d = 5.75
т. пл. 315, т. к. 465	т. пл. 656, возг. 1570
в стр. – гофрированные слои ψ-тетраэдров [:$ЭO_{3/2}$], ∠ОЭО 100 (As), 90 (Sb), As—O 1.72 – 1.81, в г. – мол. $Э_4O_6$, Э—О 1.78 (As), 2.00 (Sb), ∠ЭОЭ 129; ↓ 1800° $Э_2O_3$	

H_2O →

$HAsO_2$ + H_2O ⇄ **H_3AsO_3**, изв. только в р-ре, $K_{к1} = 10^{-9}$, $K_{осн} = 10^{-14}$, pH ≈ 5

MOH

20° (−H_2O)

$Sb_2O_3 \cdot nH_2O$↓, бел., р. в к. и щ.
SbO(OH)

H_2SO_4 (конц.); HNO_3 (разб.); HNO_3 (конц.); MOH (−H_2); H_2SO_4 (конц.); олеум

As(OH)SO_4

$As(HSO_4)_3$

Арсенаты [III] (арсениты)
NaH_2AsO_3; $NaAsO_2$ (ранее "Na_2HAsO_3"); **K_3AsO_3**
Ag_3AsO_3↓, желт., ПР = 10^{-17}
$CuHAsO_3$↓, желт., [:AsO_3] – ψ-тетраэдр, As—O 2.01
$KH(AsO_2)_2 \cdot H_2O$
$MAsO_2$, M = Na, K, NH_4
$Pb(AsO_2)_2$↓, желт., в стр. – цепи ψ-тетраэдров [:$AsOO_{2/2}$]

$(SbO)_nX$, оксосоли ("соли антимонила") [19]
$Sb_4O_5(OH)ClO_4 \cdot 1.5H_2O$
$[Sb(OH)SO_4(H_2O)]_2$
$Sb_4O_4(OH)_2(SO_4)$, "клебельсбергит"
$Sb_2O(SO_4)_2$; $Sb_6O_7(SO_4)_2$
$[H_5O_2]^+Sb_4O_2(OH)(SO_4)_4 \cdot H_2O$
$[(SbO)_2(OH)(NO_3)]_2$, в стр. – дисфеноид [:SbO_4], ψ-тетраэдры [:SbO_3] и окт., Sb—O 2.0 – 2.6
$SbO(H_2PO_4) \cdot H_2O$

MOH →

Антимонаты (III) (антимониты) [21]
$M_3[Sb(OH)_6]$,
$M[Sb(OH)_4]$, анион – тетраэдр
$NaSbO_2 \cdot 3H_2O$↓
$BaSb_3O_5(OH)$
Na_3SbO_3; $NaSb_5O_8$
$M_2Sb_6O_{10}$; $M_2Sb_4O_7$, в стр. – ψ-тетраэдры и ψ-триг. бипир., Sb—O 1.82 – 2.18
$M^{II}[Sb_2O_4]$, M^{II} = Mg, Zn, Mn–Ni, стр. аналоги Pb_3O_4

H_2O (изб.) ↑

H_2SO_4 (конц.) →

$Sb(ClO_4)_3$, $\xrightarrow{210°}$ **$SbO(ClO_4)$** [2]
$Sb_2(SO_4)_3$, иглы, бц., $\cdot$ **H_2O**
$Sb(NO_3)_3$; $Sb_2(HPO_3)_3$
$SbPO_4$, уст. при 1200°
$SbMO_4$, M = Ta, Nb, "стибиотанталит", "колумбит"

$SbCl_3$ — $AgNO_3$ (ац.) →

$M[Sb(ClO_4)_4]$ [2]
$M[Sb(SO_4)_2]$
$[H_3O]_2[Sb_2(SO_4)_4]$
$Ca[Sb_4O_4(OH)_2(SO_4)_2]$, "перетаит"
$Na_3Sb(PO_4)_2$, в стр. – цепи окт. [SbO_6]
$K_2[Sb_2(C_4H_2O_6)_2] \cdot 3H_2O$, "рвотный камень" (тартратоантимонат-III)

крист., бц., хор. р. в H_2O, сущ. 2 оптических изомера, [:SbO_4] – дисфеноид, ∠OSbO 80

As_4S_3, AsS_2 ↑ 100°

As_4S_5, $M_2As_4S_6$

As_4S_4, стекло или крист., оранж., т. пл. 320, т. к. 565, р. в M_2S и $NaHCO_3$, "реальгар", в стр. и г. – мол. As_4S_4, аналоги S_4N_4 (но ат. S и Э поменялись местами: As_4 – тетраэдр, S_4 – квадрат); + KOH ⟶ As↓ + $KAsO_2$ + K_3AsS_3

Bi_4S_4

As_2S_3↓, желт., ПР = 10^{-29}, крист., золотистые, т. пл. 310, т. к. 723, ΔH = −96, р. в $(NH_4)_2CO_3$, HNO_3;	**Sb_2S_3**↓, оранж., ПР = 10^{-30}, крист., серые т. пл. 560, т. к. 1160, ΔH = −158, р. в конц. HCl (t);
+ OH^- ⟶ $[ЭS_nO_{3-n}]^{3-}$; + S^{2-} ⟶ $[ЭS_3]^{3-}$; + S_n^{2-} ⟶ $[Э^VS_4]^{3-}$	
"аурипигмент", в монокл. (изостр. As_2O_3)	"антимонит" ("сурьмяный блеск"), в ромб. стр.
ленты из ψ-тетраэдров [:$ЭS_3$]	
в г. – мол. As_4S_6, стр. аналоги P_4O_6, As—S 2.25, ∠AsSAs 100, ∠SAsS 114	и ψ-окт. [:SbS_5], Sb—S 2.46 – 3.14

As_2Se_3↓, крист., кор., т. пл. 360

Сульфосоли [6]
M_3AsS_3, св.-желт., гигр.
Ag_3AsS_3, "прустит"
Cu_3AsS_4, "энаргит"
$TlAsS_2$, "лорандит"
$PbAs_2S_4$, "сарторит"
$Cs_2Sb_8S_{13}$; $RbSb_3S_5 \cdot H_2O$
$NaSbS_2$; $K_2Sb_4S_7 \cdot H_2O$
M_3SbS_3; $AsSbS_3$, "гетчеллит"
$Ag_{24}Sb_2S_{15}$, "полиаргирит"
$CuSbS_2$, "халькостибит"
$PbSb_2S_4$, "цинкенит"
В стр. – тетраэдры и ψ-тетраэдры, Sb—S 2.4 – 2.8

* См. примечание к с. 58

"4+" 5+

(Sb_2O_3) возд. (400°) ⇄ 1000° ; (As_2O_3) O_2 (t, p) ; 940° (Sb_2O_5)

Bi_2O_3, крист., желт., $\xrightleftharpoons{t}$ кор., "висмутовая охра", $d = 8.2–8.9$, т. пл. 824 (ромб.), 860 (тетраг.), т. к. 1890, $\Delta H = -577$, р. в к.; распл. Bi_2O_3 р. Pt; α-, монокл. $\xrightarrow{729°}$ δ-, куб. $\xrightarrow{824°}$ ж.; охл. β-, тетраг. + γ-, куб. (метастаб. фазы.) (20–639°) (300–650°)
В стр. всех форм – каркас окт. 43)

↑ 150°

BiO(OH)
↑ 100°
Bi(OH)$_3$↓, бел., р. в к. и конц. щ.
[$Bi_2O(OH)_2$](OH)$_2$, стр. аналог сульфата

M_2O_n (t)

$Э_2O_4$ = $Э^{III}Э^{V}O_4$, Э = As, Sb, Bi
AsO_2
$SbAsO_4$
SbO_2↓, крист. бц., $\xrightarrow{t}$ желт., разл. 1060, $\Delta H = -908$ **Sb_6O_{13}** 27)
BiO_2, порошок, кор., т. пл. 305 с разл.
$BiSbO_4$ **Bi_4O_7** 27)
В стр. – слои [:$Э^{III}O_3$] и тетраэдры [$As^{V}O_4$] или окт. [$Sb^{V}O_6$]

MOH (t)

$M_2Sb_2O_5$ = = $M_2[Sb^{III}O][Sb^{V}O_4]$
Ca_3SbO_5, разл. 1100 24)

$BaBi^{III}Bi^{V}O_5$, стр. тип перовскита 24)

Висмутаты (III)
$M_3[BiO_3]$, св.-желт., **$CsBiO_3$**, в стр. – ψ-тетраэдры или цепи тетраэдров $[BiO_{4/2}]_\infty$
Bi—O ~2.05–2.34 21)
$Ba_2Bi_2O_5$

$BiO(ClO_4)$, р. в H_2O 23, 28)
[$Bi_6O_4(OH)_4$](ClO_4)$_6$ · 7 H_2O
[$Bi_2O(OH)_2$]SO_4, катион – цепь из окт. и пятивершинников, Bi—O 2.16–2.74
$Bi_2O(SO_4)_2$, к. ч. Bi 7 и 8, Bi—O 2.2–3.0
[$Bi_6O_4(OH)_4$](NO_3)$_6$ · 4 H_2O ↓ H_2O ; 50°
[$Bi_6O_5(OH)_3$](NO_3)$_5$ · 3 H_2O
[$Bi_6O_4(OH)_4(NO_3)(H_2O)$]($NO_3$)$_5$, в катионе – окт. [$Bi_6$], μ_3-O и μ_3-OH – над центрами граней, Bi—Bi ~3.6, [:BiO_4] – дисфеноид
$Bi_2O_2CO_3$, 400° ⟶ Bi_2O_3, Bi—O 2.3

↓↑ H_2O

$Bi(ClO_4)_3$, · **5 H_2O**
$Bi(IO_3)_3$↓
$Bi_2(SO_4)_3$, иглы, гигр., т. пл. 710 (p)
$Bi(NO_3)_3$, · **5 H_2O**, разл. 80, р. в эф., ац., к. ч. Bi 10, Bi—O 2.32–2.99
$BiPO_4$↓, р. в HCl
Bi[VO_4], "пухерит"
Bi[AsO_4], "рузвельтит", изостр. монациту
$Bi_2(C_2O_4)_3$↓; **$Bi(HCOO)_3$**
$Bi(OCOCH_3)_3$, к. ч. Bi 9
$Bi_4(SiO_4)_3$, "эвлитин" 33)

$M_2[Bi(ClO_4)_5]$; $MBi(ClO_4)_4$
K[$Bi(SO_4)_2$]
$K_3[Bi(SO_4)_3]$
$M_3[Bi(S_2O_3)_3]$, M = Na, K↓, NH_4↓, Sr/2↓, Ba/2↓, крист., желт.
$M_3^{II}[Bi(NO_3)_6]_2$ · 24 H_2O
$K_2[Bi(HCOO)_5]$, к. ч. Bi 10, Bi—O 2.47–2.73 5)

H_2SO_4 (конц.) ; N_2O_4 ; HNO_3 (конц.) ; (Bi)

Rb[Bi(SCN)$_4$]

M_2S_n + S (t)

Bi_2O_2S, черн., в стр. – каркас из антипризм [$Bi_4O_4S_4$], Bi—O 2.31, B—S 3.2, Bi—Bi 3.47 33)
Bi_2O_2Se

Bi_2S_3↓, темно-кор., ПР = 10^{-72}, "висмутин" (висмутовый блеск), крист., черн., т. пл. 685 с разл., $\Delta H = -156$, р. только в конц. HNO_3, изостр. Sb_2S_3, к. ч. Bi 7
Bi_2Se_3, крист., черн., т. пл. 710, т. к. 1007
Bi_2Te_3, т. пл. 580, т. к. 1172, $\Delta H = -79$
$PbBi_2S_4$, "галеновисмутит" } двойные сульфиды
$CuBiS_2$, "эмплектит" } (а не сульфосоли)

$MBiS_2$, стр. тип NaCl со статистическим распределением M
$K_8Bi_2S_7$
KBi_3S_5, полупроводник, в стр. – блоки окт. с общ. ребрами
$K_2Bi_4S_7$ 34)

t (−O_2)

As_2O_5, стекло, бц., гигр., разл. 400, $\Delta H = -928$; ромбич. $\xrightleftharpoons{225°}$ тетраг., в стр. – каркас тетраэдров и окт., As—O 1.68 и 1.82 35)

H_2O ↓ ↑ 120° (−H_2O)

H_3AsO_4 · 0.5 H_2O, крист., гигр., бц., т. пл. 35, разл. 160, хор. р. в H_2O, $K_1 = 10^{-2}$, $K_2 = 10^{-7}$, $K_3 = 10^{-12}$
$H_5As_3O_{10}$, в стр. – цепи окт. и тетраэдров с общ. вершинами
H_3AsO_4 · 2 H_2O

(Э) HNO_3 (конц.) ; $MClO_3$; MNO_3 (t) ; ц. в.

(Sb_2O_3) $\xrightarrow{O_2}$ (700°, p)

Sb_2O_5↓, крист., желт., в стр. – каркас окт. с общими вершинами и ребрами, $\xrightarrow{600°}$ Sb_6O_{13} $\xrightarrow{940°}$ SbO_2, $\Delta H = -1008$, р. в щ., конц. HCl, M_2CO_3, M_2S 35, 36)

↑ 420°

H[$Sb(OH)_6$] в р-ре $\xrightleftharpoons[H_2O]{}$ **Sb_2O_5 · n H_2O**↓ n = 3.9–0.45 (< 290°) 36)

Bi_2O_n · x H_2O↓, n = 4–5, цвет от желт. до черн., легко теряет O_2
$Bi_2O_{4.7}$ · 3 H_2O 37)

(Bi_2O_3) $KClO_3$

MOH ↓ ↑ HNO_3

Арсенаты (V), крист., бц. 39)

орто-	ди (пиро-)	три-	мета-
$Na_2[AsO_3(OH)]$ · 12 H_2O			
NaH_2AsO_4 · n H_2O n = 1, 4 $\xrightarrow[(-H_2O)]{90°}$	**$Na_2H_2As_2O_7$** $\xrightarrow[(-H_2O)]{135°}$ **$Ba(H_3As_2O_7)_2$**	**$Na_3H_2As_3O_{10}$** $\xrightarrow[(-H_2O)]{230°}$ **$K_5As_3O_{10}$**	**$NaAsO_3$** т. пл. 615

KH_2AsO_4, т. пл. 288
M_2HAsO_4 · n H_2O, M = Na (n = 7, 12), K (n = 1)
$M_2^{II}AsO_4(OH)$, M = Cu ("оливинит"), Zn ("адамит")
$CaHAsO_4$, · **2 H_2O**, "фармаколит"; **M_3AsO_4**, M = Li, Na (· 12 H_2O), K, NH_4 (· 3 H_2O), Ba/2↓, Pb/2↓
$M_3^{II}[AsO_4]_2$ · 8 H_2O, M = Zn ("кеттигит"), Co ("эритрин", "аннабергит")
$Ca_2Mg(AsO_4)_2$ · 2 H_2O, "беловит"
Ag_3AsO_4↓, бур., ПР = 10^{-20}
NH_4MgAsO_4↓ $\xrightarrow{t}$ **$Mg_2As_2O_7$**

$Ba(AsO_3)_2$↓, в стр. – цепи или циклы тетраэдров, As—O 1.62–1.81 (стр. аналоги фосфатов)
$M^{II}(AsO_3)_2$, M^{II} = Ca, Cd, Pb, Co, в стр. – каркас окт. [AsO_6]
$Na_3H_5As_4O_{14}$, в стр. – каркас окт. [AsO_6] и тетраэдры [AsO_4], As—O 1.77–1.88 и 1.64–1.73

$[H_6As_4O_{14}]^{2-}$

$BaH_6As_4O_{14}$

MOH

Антимонаты (V) 13)
M[$Sb(OH)_6$], M = Li, Rb, Cs, Na↓, K↓, NH_4↓, Ag↓, [$Mg(H_2O)_6$]/2↓, стр. тип NaCl, анион – окт., Sb—O 1.97
$M_2Sb_2O_5(OH)_2$ · n H_2O, M = Na (n = 1)↓, K (n = 4)
$MSbO_3$↓; **$K_2Sb_4O_{11}$**; **MSb_5O_{13}**
$K_3Sb_5O_{14}$; $M_4[Sb_8O_{12}(OH)_{20}]$ 38)
$M^{II}Sb_2O_6$↓;
$M_2^{II}Sb_2O_7$↓; **$M_7^{II}Sb_2O_{12}$**
$M^{III}SbO_4$↓, **M_5SbO_5**, анионы – конденсированные окт., Sb—O 1.8–2.1 38)
$K_{11}[SbNb_{12}O_{38}]$ · 14 H_2O

Висмутаты (V) 38)
$NaBiO_3$↓, крист., желт.
$KBiO_3$, красно-фиол.
$Ba(BiO_3)_2$ · 4 H_2O, оранж.
$AgBiO_3$↓, черн.
M_3BiO_4; Li_5BiO_5, анион – окт., Bi—O 2.07
Li_7BiO_6, ионный проводник, в стр. – окт. [BiO_6]

M_2O_2 + O_2 (t) (Bi_2O_3)

SbO(NO_3)$_3$, крист., желт.
SbO(PO_4), в стр. – каркас окт. [SbO_6] и тетраэдров [PO_4], Sb—O 1.90–1.99; $\xrightarrow{945°}$ $SbPO_4$ 41)

550° ←

HSb(PO_4)$_2$ · 4 H_2O 41)
M[Sb(PO_4)$_2$], M = Li–Cs

$M_2[AsO_3(OOH)]$
$M_2[As_2O_4(O_2)F_2]$ 45)

H_2S (H^+)

H_2S (H^+, −Sb_2S_3↓ −S↓)

(As_2S_3) S_n^{2-}; S + OH^-

As_2S_5↓, желт., $\xrightarrow{500°}$ As_2S_3 + S, $\Delta H = -146$, в г. – мол. As_4S_{10}, стр. – аналоги P_4O_{10}

OH^-, CO_3^{2-} → ; S^{2-} → ; ← H^+

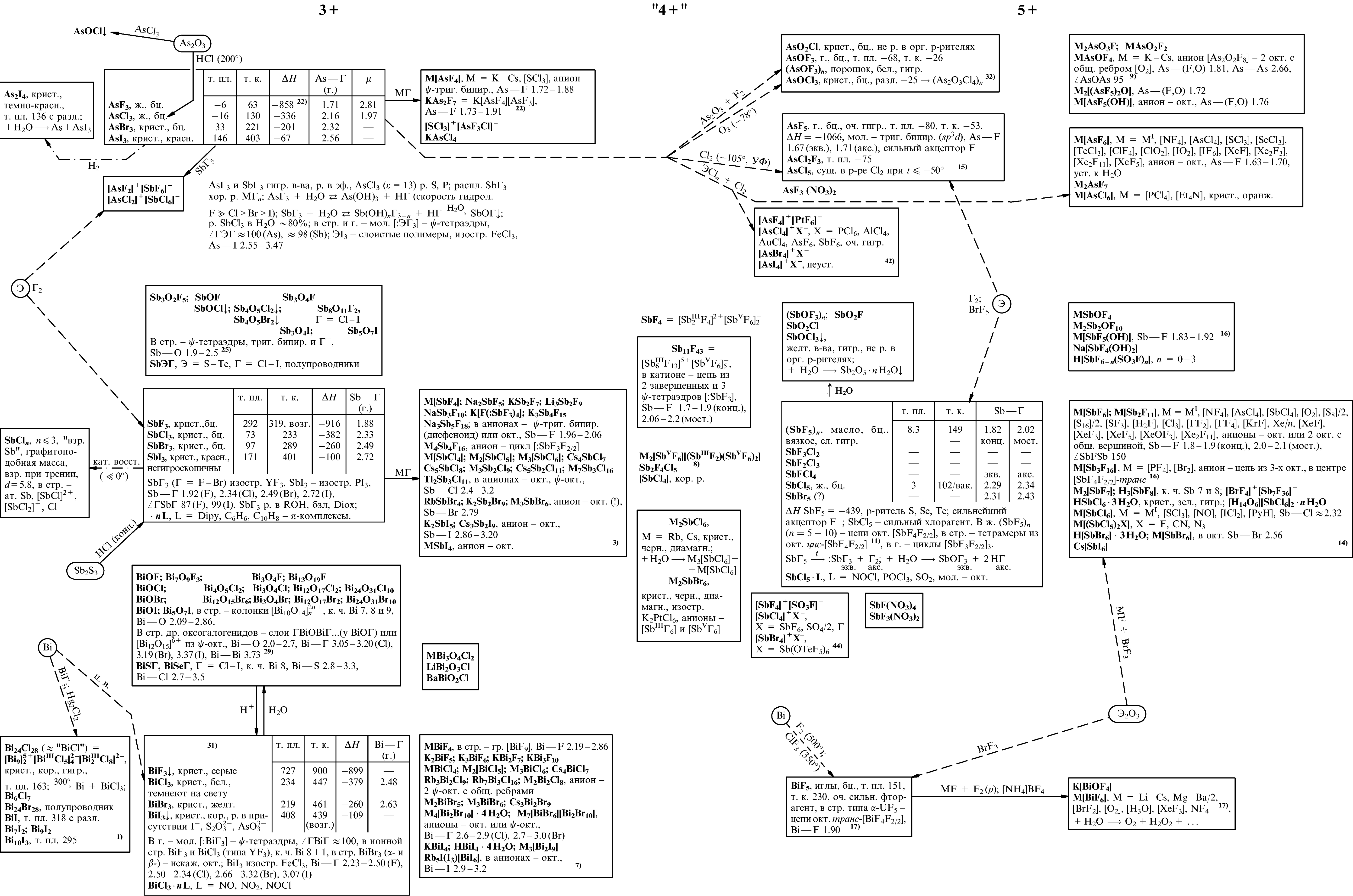
$M_3[AsO_3S]$ 10)
$M_3[AsOS_3]$; $Na_3[AsO_2S_2]$ · 11 H_2O
M_3AsS_4, M = Na (· 8 H_2O), K, NH_4, Cu/2 ("луцонит"), крист., бц., анион – тетраэдр, As—S 2.14–2.23, As—O 1.67

Sb_2S_5 (?)↓, оранж., "золотистая сера", крист., разл. 170 12)

S^{2-} → ; ← H^+

$M_3[SbS_4]$, M = Na (· 9 H_2O, "соль Шлиппе"), K (· 4.5 H_2O), крист. желт., анион – тетраэдр, Sb—S 2.38

ГАЛОГЕНИДЫ И ОКСОГАЛОГЕНИДЫ МЫШЬЯКА, СУРЬМЫ И ВИСМУТА



3– | 0 | 3+ | 5+

AsH_3↑, хор. р. в H_2O, мол. – триг. пирамида, сильн. восст.

Ag^+

HNO_3

t ($-H_2$)

As↓, зеркало, летуче, р. в NaOCl

Sn^{2+}; H_3PO_2

OH^- ($-H_2$)

[H↑] (pH 1–10)

$HAsO_2$, $K = 10^{-9}$, сильн. восст.

H^+ ↑↓ OH^-

$[:AsO_3]^{3-}$, ψ-тетраэдр

HNO_3; MnO_4^-

HI; H_2SO_3

I_2; $[Ag(NH_3)_2]^+$; OCl^-

H_3AsO_4, $K_1 = 10^{-2}$, $K_2 = 10^{-7}$, $K_3 = 10^{-9}$, оч. сл. окисл.

H^+ ↑↓ OH^-

$[AsO_4]^{3-}$, тетраэдрический ион, не окисл.

SbH_3↑, хор. р. в H_2O, сильн. восст.

[H↑], pH < 7

Ag^+

t ($-H_2$)

ц. в.

Sb↓, зеркало, нелетуче, р. в M_2S_n

Zn; Sn^{2+}

H_2SO_4 (конц.)

HNO_3 (конц.)

$[SbCl_6]^{3-}$

Cl^- ↑↓ $[R_4N]Cl$

$[SbCl_4]^-$ ⇄ **$[Sb_2Cl_9]^{3-}$**

Cl^- ↑↓ H_2O

$[Sb(H_2O)_n]^{3+}$ (?)

H^+ ↑↓ $H_2O(-H^+)$

$[SbO(H_2O)_5]^+$ (?) "антимонил-ион"

H^+ ↑↓ OH^-

$Sb_2O_3 \cdot nH_2O$↓

H^+ ↑↓ OH^-

$[Sb(OH)_6]^{3-}$ ⇄ **$[Sb(OH)_4]^-$** сл. восст.

HCl

$Cr_2O_7^{2-}$; MnO_4^-

I^-

$[Ag(NH_3)_2]^+$; OCl^-; H_2O_2 [40)]

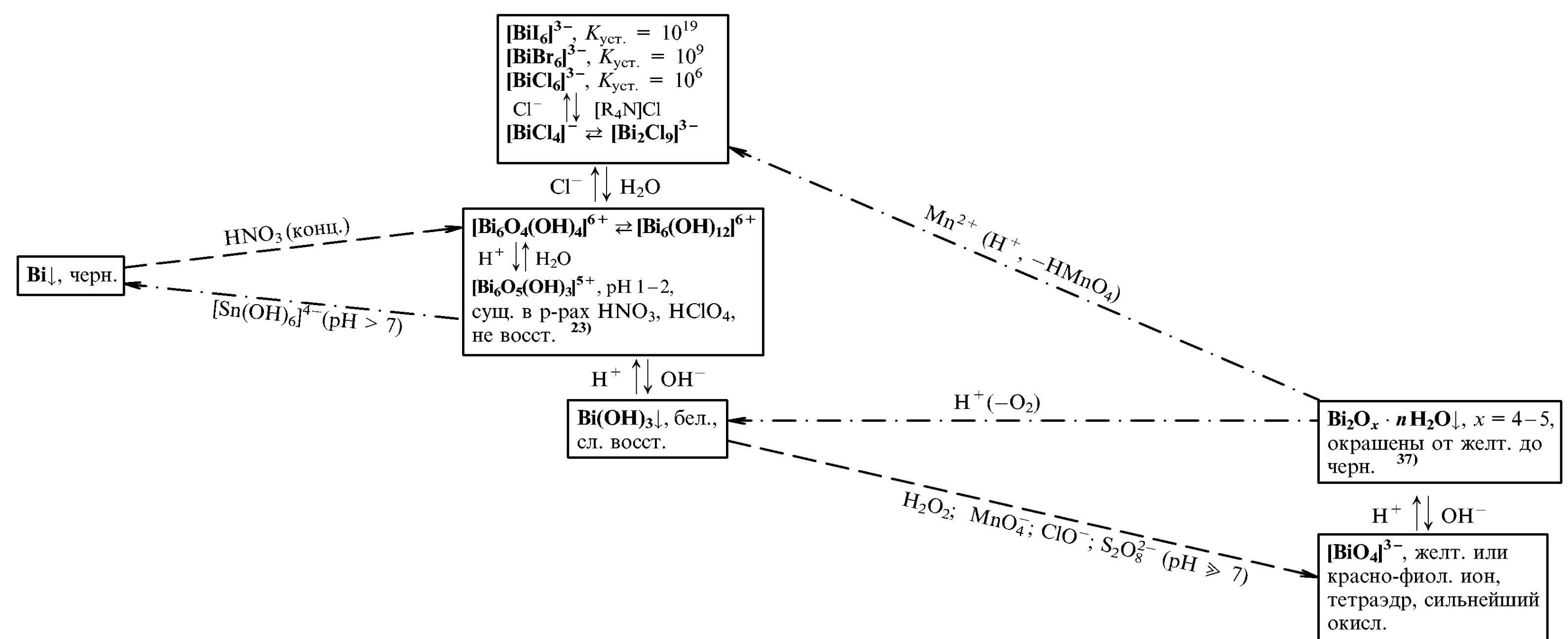
$[Sb(OH)_nCl_{6-n}]^-$

Cl^- ↑↓ OH^-

$H[Sb(OH)_6]$↓, $K = 10^{-5}$, сл. окисл.

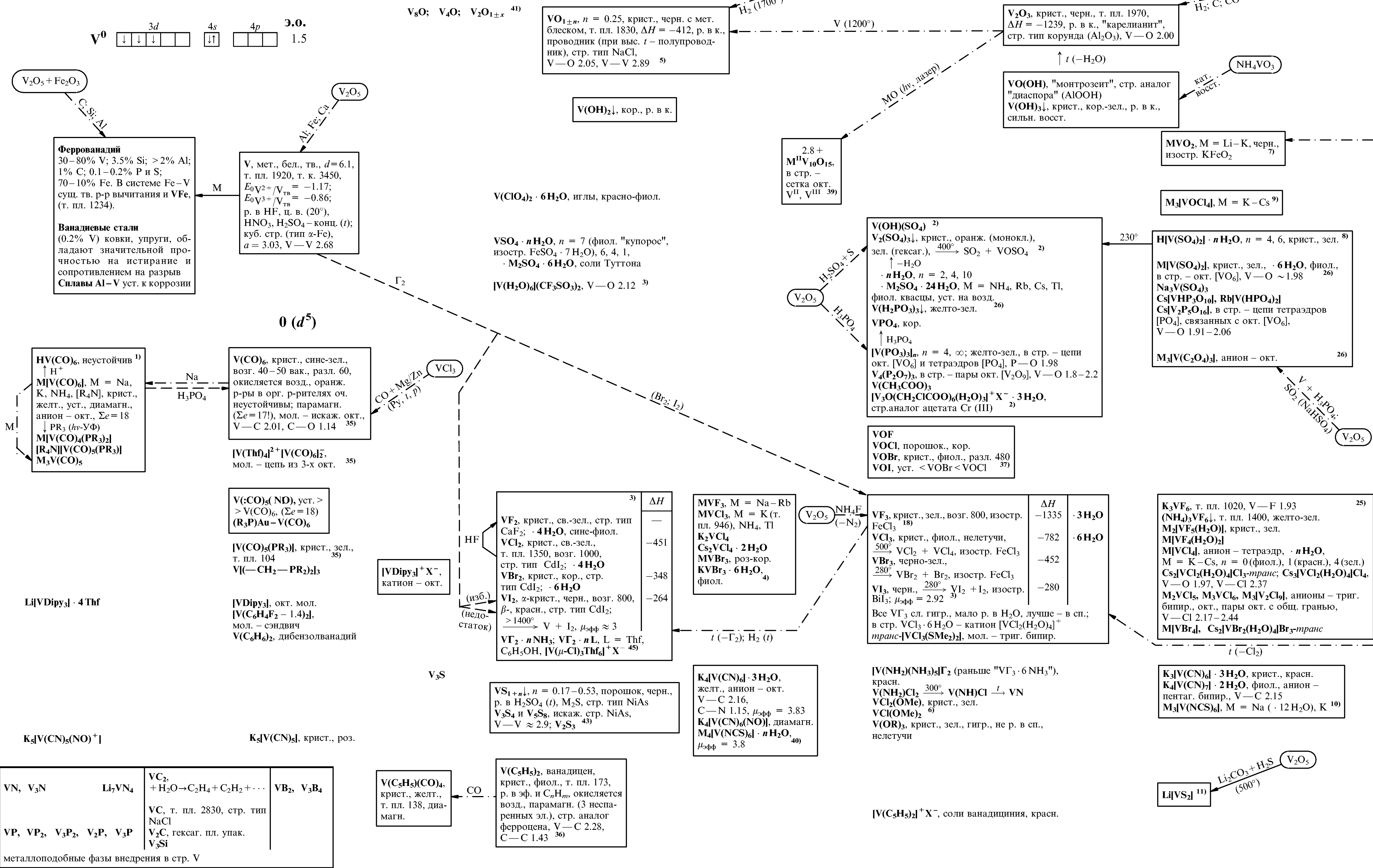
H^+ ↑↓ OH^-

$[Sb(OH)_6]^-$, окт. анион, не окисл.

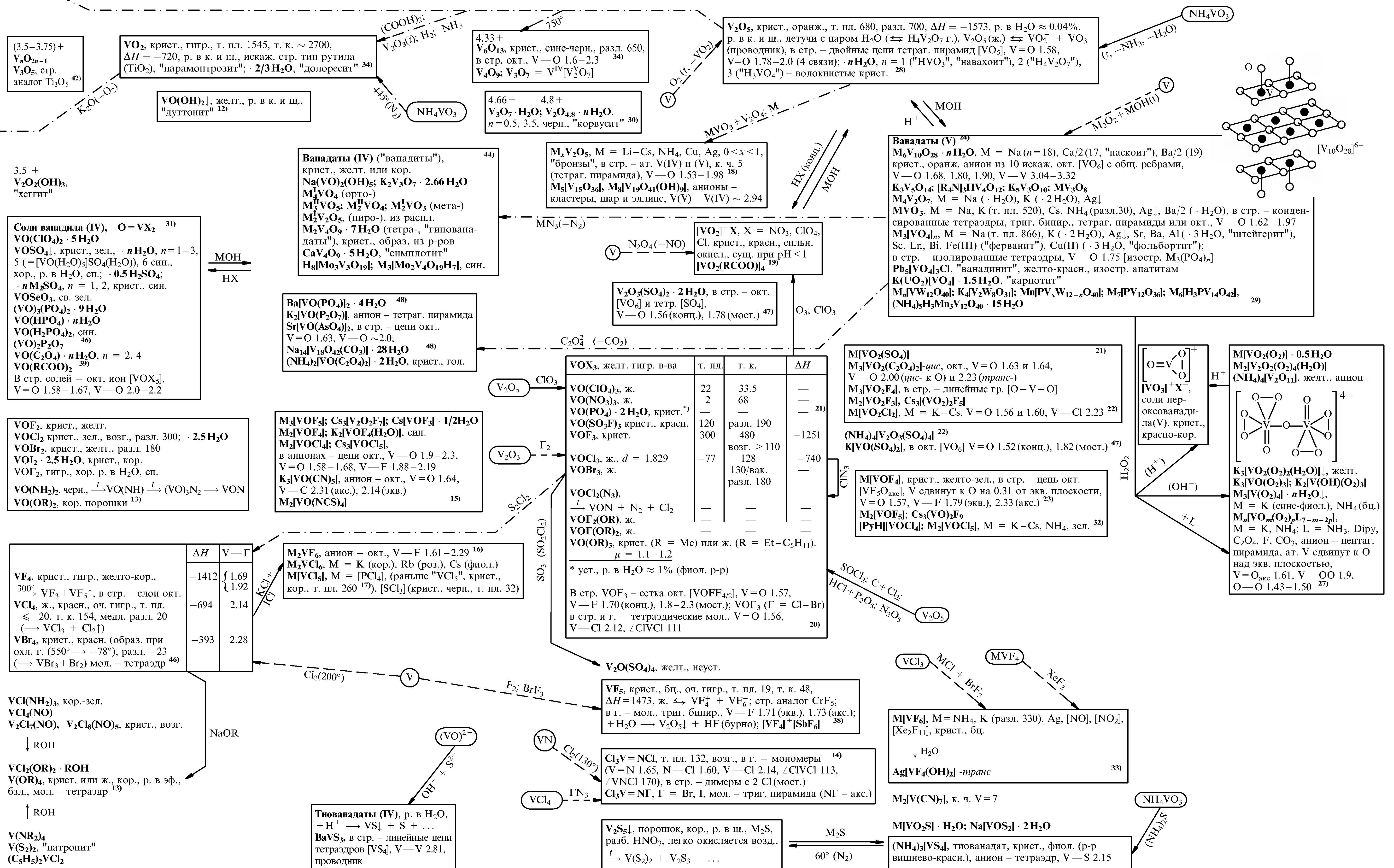


ВАНАДИЙ

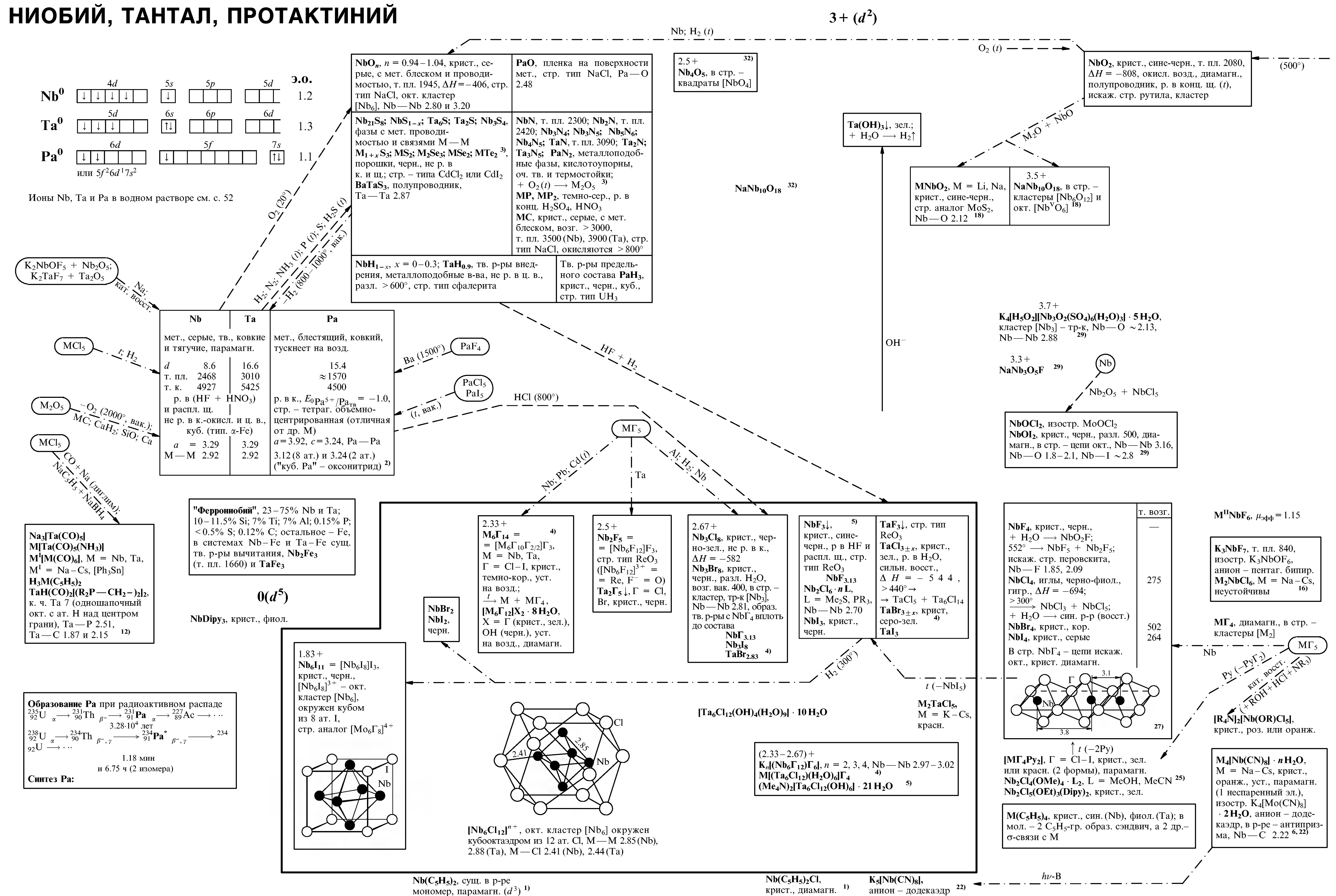
Ионы V в водном растворе см. с. 52



4+(d^1) 5+(d^0)



(3.5–3.75)+ V_nO_{2n-1} V_3O_5, стр. аналог Ti_3O_5 [42)]
VO_2, крист., гигр., т. пл. 1545, т. к. ~ 2700, ΔH = −720, р. в к. и щ., искаж. стр. тип рутила (TiO_2), "парамонтрозит"; · 2/3 H_2O, "долоресит" [34)]
$VO(OH)_2$↓, желт., р. в к. и щ., "дуттонит" [12)]
$K_2O(-O_2)$
445° (N_2)
NH_4VO_3
$(COOH)_2$; V_2O_3(t); H_2; NH_3
750°
4.33+ V_6O_{13}, крист., сине-черн., разл. 650, в стр. окт., V—O 1.6–2.3 [34)] V_4O_9; V_3O_7 = $V^{IV}[V_2^VO_7]$
4.66+ 4.8+ $V_3O_7 \cdot H_2O$; $V_2O_{4.8} \cdot nH_2O$, n = 0.5, 3.5, черн., "корвусит" [30)]
O_2 (t, $-VO_2$)
V
V_2O_5, крист., оранж., т. пл. 680, разл. 700, ΔH = −1573, р. в H_2O ≈ 0.04%, р. в к. и щ., летучи с паром H_2O (⇆ $H_4V_2O_7$ г.), V_2O_5(ж.) ⇆ VO_2^+ + VO_3^- (проводник), в стр. – двойные цепи тетраг. пирамид [VO_5], V=O 1.58, V–O 1.78–2.0 (4 связи); · nH_2O, n = 1 ("HVO_3", "навахоит"), 2 ("$H_4V_2O_7$"), 3 ("H_3VO_4") – волокнистые крист. [28)]
NH_4VO_3 (t, $-NH_3$, $-H_2O$)
3.5 + $V_2O_2(OH)_3$, "хеггит"
Ванадаты (IV) ("ванадиты"), крист., желт. или кор. [44)]
$Na(VO)_2(OH)_5$; $K_2V_3O_7 \cdot 2.66H_2O$
$M_4^IVO_4$ (орто-)
$M_3^{II}VO_5$; $M_2^{II}VO_4$; $M_2^IVO_3$ (мета-)
$M_2^IV_2O_5$, (пиро-), из распл.
$M_2V_4O_9 \cdot 7H_2O$ (тетра-, "гипованадаты"), крист., образ. из р-ров
$CaV_4O_9 \cdot 5H_2O$, "симплотит"
$H_8[Mo_5V_3O_{19}]$; $M_3[Mo_2V_4O_{19}H_7]$, син.
$MVO_3 + V_2O_4$; M
$M_xV_2O_5$, M = Li–Cs, NH_4, Cu, Ag, 0 < x < 1, "бронзы", в стр. – ат. V(IV) и (V), к. ч. 5 (тетраг. пирамида), V—O 1.53–1.98 [18)]
$M_5[V_{15}O_{36}]$, $M_8[V_{19}O_{41}(OH)_9]$, анионы – кластеры, шар и эллипс, V(V) – V(IV) ~ 2.94
HX (конц.) MOH
H^+ MOH
M_2O_2 + MOH(t) V
O V
$[V_{10}O_{28}]^{6-}$
Ванадаты (V) [24)]
$M_6V_{10}O_{28} \cdot nH_2O$, M = Na (n = 18), Ca/2 (17, "паскоит"), Ba/2 (19) крист., оранж. анион из 10 искаж. окт. [VO_6] с общ. ребрами, V—O 1.68, 1.80, 1.90, V—V 3.04–3.32
$K_3V_5O_{14}$; $[R_4N]_3HV_4O_{12}$; $K_5V_3O_{10}$; MV_3O_8
$M_4V_2O_7$, M = Na (· H_2O), K (· 2H_2O), Ag↓
MVO_3, M = Na, K (т. пл. 520), Cs, NH_4 (разл.30), Ag↓, Ba/2 (· H_2O), в стр. – конденсированные тетраэдры, триг. бипир., тетраг. пирамиды или окт., V—O 1.62–1.97
$M_3[VO_4]_n$, M = Na (т. пл. 866), K (· 2H_2O), Ag↓, Sr, Ba, Al (· 3H_2O, "штейгерит"), Sc, Ln, Bi, Fe(III) ("ферванит"), Cu(II) (· 3H_2O, "фольбортит"); в стр. – изолированные тетраэдры, V—O 1.75 [изостр. $M_3(PO_4)_n$]
$Pb_5[VO_4]_3Cl$, "ванадинит", желто-красн., изостр. апатитам
$K(UO_2)[VO_4] \cdot 1.5H_2O$, "карнотит"
$M_n[VW_{12}O_{40}]$; $K_4[V_2W_8O_{31}]$; $Mn[PV_xW_{12-x}O_{40}]$; $M_7[PV_{12}O_{36}]$; $M_6[H_3PV_{14}O_{42}]$, $(NH_4)_5H_3Mn_3V_{12}O_{40} \cdot 15H_2O$ [29)]
Соли ванадила (IV), O=VX_2 [31)]
$VO(ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$
$VOSO_4$↓, крист., зел., · nH_2O, n = 1–3, 5 (= $[VO(H_2O)_5]SO_4(H_2O)$), 6 син., хор., р. в H_2O, сп.; · 0.5H_2SO_4; · nM_2SO_4, n = 1, 2, крист., син.
$VOSeO_3$, св. зел.
$(VO)_3(PO_4)_2 \cdot 9H_2O$
$VO(HPO_4) \cdot nH_2O$
$VO(H_2PO_4)_2$, син.
$(VO)_2P_2O_7$ [46)]
$VO(C_2O_4) \cdot nH_2O$, n = 2, 4
$VO(RCOO)_2$ [39)]
В стр. солей – окт. ион [VOX_5], V=O 1.58–1.67, V—O 2.0–2.2
MOH HX
$MN_3(-N_2)$
V N_2O_4(−NO)
$[VO_2]^+X$, X = NO_3, ClO_4, Cl, крист., красн., сильн. окисл., сущ. при pH < 1
$[VO_2(RCOO)]_4$ [19)]
$Ba[VO(PO_4)]_2 \cdot 4H_2O$ [48)]
$K_2[VO(P_2O_7)]$, анион – тетраг. пирамида
$Sr[VO(AsO_4)]_2$, в стр. – цепи окт., V=O 1.63, V—O ~2.0;
$Na_{14}[V_{18}O_{42}(CO_3)] \cdot 28H_2O$ [48)]
$(NH_4)_2[VO(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$, крист., гол.
$V_2O_3(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$, в стр. – окт. [$VO_6$] и тетр. [$SO_4$], V—O 1.56 (конц.), 1.78 (мост.) [47)]
O_3; ClO_3
$C_2O_4^{2-}$ (−CO_2)
VOX_3, желт. гигр. в-ва | т. пл. | т. к. | ΔH
$VO(ClO_4)_3$, ж. | 22 | 33.5 | —
$VO(NO_3)_3$, ж. | 2 | 68 | —
$VO(PO_4) \cdot 2H_2O$, крист.*) | — | — | — [21)]
$VO(SO_3F)_3$ крист., красн. | 120 | разл. 190 | —
VOF_3, крист. | 300 | 480 | −1251
возг. > 110
$VOCl_3$, ж., d = 1.829 | −77 | 128 | −740
$VOBr_3$, ж. | | 130/вак. разл. 180 | —
$VOCl_2(N_3)$, →(t) VON + N_2 + Cl_2 | — | — | —
$VOГ_2(OR)$, ж. | — | — | —
$VOГ(OR)_2$, ж. | — | — | —
$VO(OR)_3$, крист. (R = Me) или ж. (R = Et–C_5H_{11}). μ = 1.1–1.2
* уст., р. в H_2O ≈ 1% (фил. р-р)
В стр. VOF_3 – сетка окт. [$VOFF_{4/2}$], V=O 1.57, V—F 1.70 (конц.), 1.8–2.3 (мост.); $VOГ_3$ (Г = Cl–Br) в стр. и г. – тетраэдические мол., V=O 1.56, V—Cl 2.12, ∠ClVCl 111 [20)]
V_2O_5 ClO_3
V_2O_3 $Г_2$
ClN_3
S_2Cl_2
SO_3 (SO_2Cl_2)
$SOCl_2$; C + Cl_2; HCl + P_2O_5; N_2O_5 V_2O_5
$M[VO_2(SO_4)]$ [21)]
$M_3[VO_2(C_2O_4)_2]$-цис, окт., V=O 1.63 и 1.64, V—O 2.00 (цис- к O) и 2.23 (транс-)
$M_3[VO_2F_4]$, в стр. – линейные гр. [O=V=O]
$M_2[VO_2F_3]$, $Cs_3[(VO_2)_2F_5]$
$M[VO_2Cl_2]$, M = K–Cs, V=O 1.56 и 1.60, V—Cl 2.23 [22)]
$(NH_4)_4[V_2O_3(SO_4)_4]$ [22)]
$K[VO(SO_4)_2]$, в окт. [VO_6] V=O 1.52 (конц.), 1.82 (мост.) [47)]
$M[VOF_4]$, крист., желто-зел., в стр. – цепь окт. [$VF_5O_{акс}$], V сдвинут к O на 0.31 от экв. плоскости V=O 1.57, V—F 1.79 (экв.), 2.33 (акс.) [23)]
$M_2[VOF_5]$; $Cs_3(VO)_2F_9$
$[PyH][VOCl_4]$; $M_2[VOCl_5]$, M = K–Cs, NH_4, зел. [32)]
$[VO_3]^+X^-$, соли пероксованадила(V), крист., красно-кор.
H^+
H_2O_2
(H^+) (OH^-) +L
$M[VO_2(O_2)] \cdot 0.5H_2O$
$M_2[V_2O_2(O_2)_4(H_2O)]$
$(NH_4)_4[V_2O_{11}]$, желт., анион–
4−
$K_3[VO_2(O_2)_2(H_2O)]$↓, желт.
$K_3[V(O_2)_3]$; $K_2[V(OH)(O_2)_3]$
$M_3[V(O_2)_4] \cdot nH_2O$↓, M = K (сине-фиол.), NH_4 (бц.)
$M_n[VO_m(O_2)_pL_{7-m-2p}]$, M = K, NH_4; L = NH_3, Dipy, C_2O_4, F, CO_3, анион – пентаг. пирамида, ат. V сдвинут к O над экв. плоскостью, V=$O_{акс}$ 1.61, V—OO 1.9, O—O 1.43–1.50 [27)]
VOF_2, крист., желт.
$VOCl_2$ крист., зел., возг., разл. 300; · 2.5H_2O
$VOBr_2$, крист., желт., разл. 180
$VOI_2 \cdot 2.5H_2O$, крист., кор.
$VOГ_2$, гигр., хор. р. в H_2O, сп.
$VO(NH_2)_2$, черн., →(t) VO(NH) →(t) $(VO)_3N_2$ → VON
$VO(OR)_2$, кор. порошки [13)]
$M_3[VOF_5]$; $Cs_3[V_2O_2F_7]$; $Cs[VOF_3] \cdot 1/2H_2O$
$M_2[VOF_4]$; $K_2[VOF_4(H_2O)]$, син.
$M_2[VOCl_4]$; $Cs_3[VOCl_5]$, в анионах – цепи окт., V—O 1.9–2.3, V=O 1.58–1.68, V—F 1.88–2.19
$K_3[VO(CN)_5]$, анион – окт., V=O 1.64, V—C 2.31 (акс.), 2.14 (экв.) [15)]
$M_2[VO(NCS)_4]$
| ΔH | V—Г
VF_4, крист., гигр., желто-кор., →(300°) VF_3 + VF_5↑, в стр. – слои окт. | −1412 | 1.69, 1.92
VCl_4, ж., красн., оч. гигр., т. пл. ⩽ −20, т. к. 154, медл. разл. 20 (→ VCl_3 + Cl_2↑) | −694 | 2.14
VBr_4, крист., красн. (образ. при охл. г. (550° → −78°), разл. −23 (→ VBr_3 + Br_2) мол. – тетраэдр [46)] | −393 | 2.28
KCl + ICl
M_2VF_6, анион – окт., V—F 1.61–2.29 [16)]
M_2VCl_6, M = K (кор.), Rb (роз.), Cs (фиол.)
$M[VCl_5]$, M = [PCl_4], (раньше "VCl_5", крист., кор., т. пл. 260 [17)]), [SCl_3] (крист., черн., т. пл. 32)
$V_2O(SO_4)_4$, желт., неуст.
Cl_2(200°) V F_2; BrF_3
VF_5, крист., бц., оч. гигр., т. пл. 19, т. к. 48, ΔH = 1473, ж. ⇆ VF_4^+ + VF_6^-; стр. аналог CrF_5; в г. – мол., триг. бипир., V—F 1.71 (экв.), 1.73 (акс.); + H_2O → V_2O_5↓ + HF (бурно); $[VF_4]^+[SbF_6]^-$ [38)]
VCl_3 MCl + BrF_3
MVF_4 XeF_2
$M[VF_6]$, M = NH_4, K (разл. 330), Ag, [NO], [NO_2], [Xe_2F_{11}], крист., бц.
↓ H_2O
$Ag[VF_4(OH)_2]$ -транс [33)]
$VCl(NH_2)_3$, кор.-зел.
$VCl_4(NO)$
$V_2Cl_7(NO)$, $V_2Cl_8(NO)_5$, крист., возг.
↓ ROH
$VCl_2(OR)_2 \cdot ROH$
$V(OR)_4$, крист. или ж., кор., р. в эф., бзл., мол. – тетраэдр [13)]
↑ ROH
$V(NR_2)_4$
$V(S_2)_2$, "патронит"
$(C_5H_5)_2VCl_2$
NaOR
$(VO)^{2+}$ OH^- + S^{2-}
Тиованадаты (IV), р. в H_2O, + H^+ → VS↓ + S + …
$BaVS_3$, в стр. – линейные цепи тетраэдров [VS_4], V—V 2.81, проводник
VN Cl_2(130°)
VCl_4 $ГN_3$
Cl_3V=NCl, т. пл. 132, возг., в г. – мономеры [14)] (V≡N 1.65, N—Cl 1.60, V—Cl 2.14, ∠ClVCl 113, ∠VNCl 170), в стр. – димеры с 2 Cl (мост.)
Cl_3V=NГ, Г = Br, I, мол. – триг. пирамида (NГ – акс.)
V_2S_5↓, порошок, кор., р. в щ., M_2S, разб. HNO_3, легко окисляется возд., →(t) $V(S_2)_2$ + V_2S_3 + …
M_2S 60° (N_2)
$M_2[V(CN)_7]$, к. ч. V = 7
$M[VO_2S] \cdot H_2O$; $Na[VOS_2] \cdot 2H_2O$
NH_4VO_3 $(NH_4)_2S$
$(NH_4)_3[VS_4]$, тиованадат, крист., фиол. (р-р вишнево-красн.), анион – тетраэдр, V—S 2.15



НИОБИЙ, ТАНТАЛ, ПРОТАКТИНИЙ
$3+(d^2)$
э.о.
Nb^0 4d 5s 5p 5d 1.2
Ta^0 5d 6s 6p 6d 1.3
Pa^0 6d 5f 7s 1.1
или $5f^2 6d^1 7s^2$
Ионы Nb, Ta и Pa в водном растворе см. с. 52
Nb; H_2 (t)
O_2 (t)
NbO_n, n = 0.94–1.04, крист., серые, с мет. блеском и проводимостью, т. пл. 1945, ΔH = –406, стр. тип NaCl, окт. кластер $[Nb_6]$, Nb—Nb 2.80 и 3.20
PaO, пленка на поверхности мет., стр. тип NaCl, Pa—O 2.48
$Nb_{21}S_8$; NbS_{1-x}; Ta_6S; Ta_2S; Nb_3S_4, фазы с мет. проводимостью и связями M—M
$M_{1+x}S_3$; MS_2; M_2Se_3; MSe_2; MTe_2 [3], порошки, черн., не р. в к. и щ.; стр. – типа $CdCl_2$ или CdI_2
$BaTaS_3$, полупроводник, Ta—Ta 2.87
NbN, т. пл. 2300; Nb_2N, т. пл. 2420; Nb_3N_4; Nb_3N_5; Nb_5N_6; Nb_4N_5; TaN, т. пл. 3090; Ta_2N; Ta_3N_5; PaN_2, металлоподобные фазы, кислотоупорны, оч. тв. и термостойки; $+ O_2(t) \longrightarrow M_2O_5$ [3]
MP, MP_2, темно-сер., р. в конц. H_2SO_4, HNO_3
MC, крист., серые, с мет. блеском, возг. > 3000, т. пл. 3500 (Nb), 3900 (Ta), стр. тип NaCl, окисляются > 800°
NbH_{1-x}, x = 0–0.3; $TaH_{0.9}$, тв. р-ры внедрения, металлоподобные в-ва, не р. в ц. в., разл. > 600°, стр. тип сфалерита
Тв. р-ры предельного состава PaH_3, крист., черн., куб., стр. тип UH_3
2.5+ [32] Nb_4O_5, в стр. – квадраты $[NbO_4]$
$Ta(OH)_3\downarrow$, зел.; $+ H_2O \longrightarrow H_2\uparrow$
NbO_2, крист., сине-черн., т. пл. 2080, ΔH = –808, окисл. возд., диамагн., полупроводник, р. в конц. щ. (t), искаж. стр. рутила, кластер
(500°)
$M_2O + NbO$
$MNbO_2$, M = Li, Na, крист., сине-черн., стр. аналог MoS_2, Nb—O 2.12 [18]
3.5+ $NaNb_{10}O_{18}$, в стр. – кластеры $[Nb_6O_{12}]$ и окт. $[Nb^VO_6]$ [18]
$NaNb_{10}O_{18}$ [32]
O_2 (20°)
H_2; N_2; NH_3 (t); P (t); S; H_2S (t)
H_2 (800–1000°, вак.)
$K_2NbOF_5 + Nb_2O_5$; $K_2TaF_7 + Ta_2O_5$
Na; кат. восст.
MCl_5
t; H_2
M_2O_5
$-O_2$ (2000°, вак.); MC; CaH_2; Si; Ca
MCl_5
CO + Na (диглим); $NaC_5H_5 + NaBH_4$
Nb	Ta	Pa
мет., серые, тв., ковкие и тягучие, парамагн.		мет., блестящий, ковкий, тускнеет на возд.
d 8.6	16.6	15.4
т. пл. 2468	3010	≈1570
т. к. 4927	5425	4500
р. в (HF + HNO_3) и распл. щ. не р. в к.-окисл. и ц. в., куб. (тип. α-Fe)		р. в к., $E_0 Pa^{5+}/Pa_{тв}$ = –1.0, стр. – тетраг. объемно-центрированная (отличная от др. M)
a = 3.29	3.29	a = 3.92, c = 3.24, Pa—Pa 3.12 (8 ат.) и 3.24 (2 ат.)
M—M 2.92	2.92	("куб. Pa" – оксонитрид) [2]
Ba (1500°) PaF_4
$PaCl_5$ PaI_5 (t, вак.)
HCl (800°)
HF + H_2
OH^-
3.7+ $K_4[H_5O_2][Nb_3O_2(SO_4)_6(H_2O)_3] \cdot 5H_2O$, кластер $[Nb_3]$ – тр-к, Nb—O ~2.13, Nb—Nb 2.88 [29]
3.3+ $NaNb_3O_5F$ [29]
Nb
$Nb_2O_5 + NbCl_5$
$NbOCl_2$, изостр. $MoOCl_2$
$NbOI_2$, крист., черн., разл. 500, диамагн., в стр. – цепи окт., Nb—Nb 3.16, Nb—O 1.8–2.1, Nb—I ~2.8 [29]
$Na_3[Ta(CO)_5]$
$M[Ta(CO)_5(NH_3)]$
$M^I[M(CO)_6]$, M = Nb, Ta, M^I = Na–Cs, $[Ph_3Sn]$
$H_3M(C_5H_5)_2$
$TaH(CO)_2[(R_2P—CH_2–)_2]_2$, к. ч. Ta 7 (одношапочный окт. с ат. H над центром грани), Ta—P 2.51, Ta—C 1.87 и 2.15 [12]
"Феррониобий", 23–75% Nb и Ta; 10–11.5% Si; 7% Ti; 7% Al; 0.15% P; < 0.5% S; 0.12% C; остальное – Fe, в системах Nb–Fe и Ta–Fe сущ. тв. р-ры вычитания, Nb_2Fe_3 (т. пл. 1660) и $TaFe_3$
$0(d^5)$
$NbDipy_3$, крист., фиол.
$MГ_5$
Nb; Pb; Cd (t)
Ta
Al; H_2; Nb
2.33+ $M_6Г_{14}$ = $[M_6Г_{10}Г_{2/2}]Г_3$, M = Nb, Ta, Г = Cl–I, крист., темно-кор., уст. на возд.; $\xrightarrow{t}$ M + $MГ_4$, $[M_6Г_{12}]X_2 \cdot 8H_2O$, X = Г (крист., зел.), OH (черн.), уст. на возд., диамагн. [4]
2.5+ Nb_2F_5 = $[Nb_6F_{12}]F_3$, стр. тип ReO_3 ($[Nb_6F_{12}]^{3+}$ = Re, F^- = O)
$Ta_2Г_5\downarrow$, Г = Cl, Br, крист., черн.
2.67+ Nb_3Cl_8, крист., черно-зел., не р. в к., ΔH = –582
Nb_3Br_8, крист., черн., разл. H_2O, возг. вак. 400, в стр. – кластер, тр-к $[Nb_3]$, Nb—Nb 2.81, образ. тв. р-ры с $NbГ_4$ вплоть до состава
$NbГ_{3.13}$ Nb_3I_8 $TaBr_{2.83}$ [4]
$NbF_3\downarrow$, [5] крист., сине-черн., р. в HF и распл. щ., стр. тип ReO_3
$NbF_{3.13}$
$Nb_2Cl_6 \cdot nL$, L = Me_2S, PR_3, Nb—Nb 2.70
NbI_3, крист., черн.
$TaF_3\downarrow$, стр. тип ReO_3
$TaCl_{3\pm x}$, крист., зел., р. в H_2O, сильн. восст., ΔH = –544, > 440° → → $TaCl_5 + Ta_6Cl_{14}$
$TaBr_{3\pm x}$, крист., серо-зел. [4]
TaI_3
$NbBr_2$ NbI_2, черн.
1.83+ Nb_6I_{11} = $[Nb_6I_8]I_3$, крист., черн., $[Nb_6I_8]^{3+}$ – окт. кластер $[Nb_6]$, окружен кубом из 8 ат. I, стр. аналог $[Mo_6Г_8]^{4+}$
I
Nb
Cl
2.41
2.85
Nb
$[Nb_6Cl_{12}]^{n+}$, окт. кластер $[Nb_6]$ окружен кубооктаэдром из 12 ат. Cl, M—M 2.85 (Nb), 2.88 (Ta), M—Cl 2.41 (Nb), 2.44 (Ta)
H_2 (300°)
t (–NbI_5)
$[Ta_6Cl_{12}(OH)_4(H_2O)_9] \cdot 10H_2O$
M_2TaCl_5, M = K–Cs, красн.
(2.33–2.67)+ $K_n[(Nb_6Г_{12})Г_6]$, n = 2, 3, 4, Nb—Nb 2.97–3.02
$M[(Ta_6Cl_{12})(H_2O)_6]Г_4$ [4]
$(Me_4N)_2[Ta_6Cl_{12}(OH)_6] \cdot 21H_2O$ [5]
т. возг.
NbF_4, крист., черн., $+ H_2O \longrightarrow NbO_2F$; 552° ⟶ $NbF_5 + Nb_2F_5$; искаж. стр. перовскита, Nb—F 1.85, 2.09 | —
$NbCl_4$, иглы, черно-фиол., гигр., ΔH = –694; $\xrightarrow{>300°}$ $NbCl_3 + NbCl_5$; $+ H_2O \longrightarrow$ син. р-р (восст.) | 275
$NbBr_4$, крист., кор. | 502
NbI_4, крист., серые | 264
В стр. $NbГ_4$ – цепи искаж. окт., крист. диамагн.
3.1
Г
Nb
3.8
[27]
↑ t (–2Py)
$[MГ_4Py_2]$, Г = Cl–I, крист., зел. или красн. (2 формы), парамагн.
$Nb_2Cl_4(OMe)_4 \cdot L_2$, L = MeOH, MeCN [25]
$Nb_2Cl_5(OEt)_3(Dipy)_2$, крист., зел.
$M(C_5H_5)_4$, крист., син. (Nb), фиол. (Ta); в мол. – 2 C_5H_5-гр. образ. сэндвич, а 2 др. – σ-связи с M
$M^{II}NbF_6$, $\mu_{эфф}$ = 1.15
K_3NbF_7, т. пл. 840, изостр. K_3NbOF_6, анион – пентаг. бипир.
M_2NbCl_6, M = Na–Cs, неустойчивы [16]
$MГ_4$, диамагн., в стр. – кластеры $[M_2]$
$MГ_5$
Nb
Py (–$PyГ_2$)
кат. восст. (+ROH+HCl+NR_3)
$[R_4N]_2[Nb(OR)Cl_5]$, крист., роз. или оранж.
$M_4[Nb(CN)_8] \cdot nH_2O$, M = Na–Cs, крист., оранж., уст., парамагн. (1 неспаренный эл.), изостр. $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$, анион – додекаэдр, в р-ре – антипризма, Nb—C 2.22 [6, 22]
hν-B
Образование Pa при радиоактивном распаде
$^{235}_{92}U \xrightarrow{\alpha} {}^{231}_{90}Th \xrightarrow{\beta^-} {}^{231}_{91}Pa \xrightarrow{\alpha} {}^{227}_{89}Ac \longrightarrow \cdots$ (3.28·10^4 лет)
$^{238}_{92}U \xrightarrow{\alpha} {}^{234}_{90}Th \xrightarrow{\beta^-, \gamma} {}^{234}_{91}Pa^* \xrightarrow{\beta^-, \gamma} {}^{234}_{92}U \longrightarrow \cdots$
1.18 мин и 6.75 ч (2 изомера)
Синтез Pa:
$Nb(C_5H_5)_2$, сущ. в р-ре мономер, парамагн. (d^3) [1]
$Nb(C_5H_5)_2Cl$, крист., диамагн. [1]
$K_5[Nb(CN)_8]$, анион – додекаэдр [22]

4 + (d^1)

5 + (d^0)

H_2 (1550°)

TaO_2 (?), крист., черно-кор.

$PaO_{2\pm n}$, крист., син., р. только в HF, стр. тип CaF_2, $\Delta H = -1029$
↓ t
крист., красн., тетраг.

$Nb_{12}O_{29}$
$Nb_{22}O_{54}$
$Nb_{25}O_{62}$, стаб. фазы

M, O_2

Nb_2O_{5-n} [26] $n \le 0.54$	Ta_2O_5 [7]	Pa_2O_5
крист., бц., диамагн., р. в конц. HF		
не восст. M	не восст. H_2	
$\Delta H = -1903$	-2055	-2092
α-, ромб., к. ч. Ta 7 (пентаг. бипир.)		
↓ 830°	↓ 1320°	t ↓
β-моноkл., т. пл. 1490, в стр. – окт. и тетраэдры, Nb — O 1.98 и 1.83	β-моноkл., т. пл. 1872, в стр. – слои окт. и пентаг. бипир., Ta — O 1.71 – 2.38	куб, т. пл. 1800

↑ $-H_2O$ ↑ 500°

H_2SO_4 (t, p); 100°

$Nb_2O_5 \cdot nH_2O$↓	$Ta_2O_5 \cdot nH_2O$↓	$Pa(OH)_5$↓,
бел., студенистые, р. в конц. HF и щ.		не реаг. со щ., M_2CO_3
$K_{к1} = 10^{-8}$ и $K_{осн1} = 10^{-15}$	10^{-10} и 10^{-13}	
HNb_3O_8, изостр. Nb_3O_7F	**HTa_3O_8** [9]	
$HNbO_3$ = $[H_3O]Nb_3O_8$	**$HTaO_3$**	

(4 – 5) + **M_xNbO_3**, "бронзы", M = Na – Ba
Ba_xTaO_3

M_2CO_3 →
MOH (20°) →
+ HNO_3 (ионный обмен) ←

Ниобаты, танталаты (V) [13]
$Na_{14}Nb_{12}O_{37}$; $[R_4N]_8H_4Nb_{12}O_{36} \cdot 28H_2O$, р. в H_2O (pH≈5!)
$[R_4N]_6[Nb_{10}O_{28}] \cdot nH_2O$, изостр. $[V_{10}O_{28}]^{6-}$, Nb — Nb 3.27 – 3.48
$Rb_4Ta_{10}O_{27}$; $K_3Nb_7O_{19}$
$M_8[M_6O_{19}] \cdot nH_2O$, M = K (n = 12 – 16), Li↓, Na↓, в р-ре оч. сильно гидрол., не олигомеризуются; анион – кластер, окт. $[M_6]$ окружен большим окт. $[O_6]$ с 1 ат. O в центре и 12 ат. в серединах ребер
$Rb_4M_6O_{17}$; $K_7[M_5O_{16}] \cdot nH_2O$, n = 10 – 32; **$Cs_3Ta_5O_{14}$; KTa_5O_{13}**
$CaTa_4O_{11}$; KM_3O_8; $NaNb_3O_8 \cdot H_2O$; $Ca_2Ta_2O_7$
$Sn(Nb,Ta)_2O_7$, "торолит", **$(Y,U)(Nb,Ti)_2O_6$**, "эвксенит"
KMO_3 (*мета*-), стр. тип перовскита, сегнетоэлектрики
$(F^{II}Mn^{II})[MO_3]_2$, "колумбит" (M = Nb), "танталит" (M = Ta)
$(Na,Ce,Ca,Sr)[(Nb,Ti)O_3]$, "лопарит" [Ta : Nb = 1 : (12 – 20)]
$CaNa(MO_3)_2F$, M = Nb ("пирохлор"), Ta ("микролит")
K_3MO_4 (*орто*-)
$M^{III}TaO_4$, M^{III} = Y ("форманит"), Sb ("стибиотанталит"), Bi ("бисмутотанталит"), Al ("симпсонит"); **K_5MO_5; Li_7NbO_6**
В стр. ниобатов и танталатов – конденсированные тетраг. пирамиды, окт., додекаэдры или пентаг. бипир., Nb — O 1.73 – 2.55, Ta — O 1.84 – 2.49
$K_6[Nb_6Si_4O_{26}]$; $K_8[Nb_{14}Si_4O_{47}]$; $K_{11}[SbNb_{12}O_{38}] \cdot 14H_2O$ [14]

H_2O_2 ↘ ; ↖ ($-O_2$, t)

$H[MO_4] \cdot nH_2O$, монопероксониобиевая и -танталовая к., крист., желт. (Nb) или бц. (Ta), разл. > 100;
+ H_2SO_4 $\xrightarrow{(t)}$ $M_2O_5 \cdot nH_2O$↓

↑ H_2SO_4 (разб.)

$K_3[M^V(O_2)_4] \cdot nH_2O$, [11] крист., желт. (Nb) или бц. (Ta); $[Nb(O_2)_4]^{3-}$ – искаж. додекаэдр (Nb выведен из экв. плоскости)
↓ L + H_2O
$M^I_n[M^VO_m(O_2)_pL_{7-m-2p}]$, M = K – Cs, $[R_4N]$, L = F, Cl, H_2O, OH, C_2O_4, Phen, Dipy, Ph_3AsO, к. ч. Nb и Ta 7 (пентаг. бипир.)
$(NH_4)_3[M(O_2)_2F_4]$, анион – окт., $[O_2]$ – конц., M — O 1.94 (Nb), 2.07 (Ta)

$H[PaO_2(SO_4)]$
$H[PaO(SO_4)_2]$
↑ 400°
$H_3[PaO(SO_4)_3]$
$H_3[PaO(SeO_4)_3]$

$MPa(NO_3)_6$, M = M^I, H, крист., бц., неуст.

NbCl$_5$ —N_2O_5→ ; —$HClO_4 + Cl_2O_7$→

$NbO_2(ClO_4)$ $\xleftarrow{115°}$ **$NbO(ClO_4)_3$**
$Nb_2O_4(SO_4)$; $Nb_2O_3(SO_4)_2$; $Nb_2O(SO_4)_4$
$NbO(NO_3)_3$
$NbO(PO_4)$ = $NbPO_5$, в стр. – блоки из 2 окт. $[NbO_6]$ и тетраэдров $[PO_4]$, Nb — O 1.86 – 2.04
$Nb(ClO_4)_5$; $Nb_3(PO_4)_5$ [25]

$Rb[NbO(SO_4)_2]$, в стр. – слои окт. $[O=Nb(SO_4)_5]$, Nb=O 1.73, Nb — O 1.96 – 2.26
$M[Nb_2(OH)_2(PO_4)_3] \cdot nH_2O$
$M_3[NbO(C_2O_4)_3]$; $Cs[NbO(P_2O_7)]$ [17]

$Cs[Nb(ClO_4)_6]$

Ta —$TaГ_5 + SiO_2$→

$TaOCl_2$
$TaOBr_2$
$TaOI_2$, черн., крист., графитоподобны [30]

$PaOГ_2$, Г = Cl – I, в стр. к. ч. Pa 7 – 9 [31]

$CaNaNb_2O_6F$, "пирохлор"
$K_5(NbO_3)_4F$; $NaNbO_2F_2$

$M_3[NbOF_6]$
$M_2[NbOF_5] \cdot nH_2O$, M = K (р. в H_2O в 11 раз > K_2TaF_7, метод разделения Nb и Ta по Мариньяку), анион – искаж. окт.
$M[NbOF_4]$, в стр. – цепи окт. *транс*-$[NbO_{2/2}F_4]$, Nb — O 1.81, 2.14, Nb — F 1.89, ат. Nb смещен из экв. плоскости на 0.23
$M_2[NbOCl_5]$; $M[NbOCl_4]$, анион – тетраг. пирамида, Nb=O 1.70, Nb — Cl 2.36

$TaO(ClO_4)_3$; $TaO(NO_3)_3$; $TaO(PO_4)$
$Ta(ClO_4)_5$; $Ta_2(SO_4)_5$; $Ta(SO_3F)_5$
$Ta(TeOF_5)_5$; $Ta_3(PO_4)_5$↓ [20]

$CsTaO(ClO_4)_4$ [20]
$Cs_2Ta(ClO_4)_7$; $CsTa(ClO_4)_6$
$CsTa(PO_4)_2$; $KTa(PO_3)_2(P_2O_7)$

$Nb_5O_{11}Cl_3$ [4]

Nb_3O_7Cl, крист., син.
$NbO_2Г$, Г = F – I (Cl – желт., I – красн.)

$Ta_3O_7Г$, Г = F, Cl [20, 30]
TaO_2X, X = F – I, ClO_4

$TaГ_5$ —Al ($-AlCl_3$)→

Nb_2O_5 —$SOCl_2$; CBr_4; Nb + I_2→

$NbOF_3$
$NbOCl_3$, крист., бц., возг. 335; $\xrightarrow{350°}$ $NbCl_5$ + Nb_2O_5; в стр. – цепи сдвоенных окт. $[NbCl_2Cl_{2/2}O_{2/2}]$ с общ. ребром $[Cl_2]$, Nb — O 1.99, Nb — Cl 2.53 (мост.), 2.24 (конц.), ∠ONbO 170, ∠ClNbCl (конц.) 102
$NbOBr_3$, крист., желт., возг., изостр. $NbOCl_3$, разл. 320
$NbOI_3$, крист., рубиново-красн., 150° ⟶ $NbOI_2$ + I_2
$NbO(NCS)_3$

$TaOF_3$, $\Delta H = -1297$
$TaOCl_3$, аморфн. в-во, бел., оч. гигр., $\Delta H = -891$, $\xrightarrow{327°}$ Ta_2O_5 + $TaCl_5$
$TaOBr_3$, крист., желт., $\Delta H = -853$
$TaOI_3$, $\Delta H = -723$
$[Ta_2O(OPr\text{-}i)_8 \cdot i\text{-}PrOH]_2$ [33]

$K_2Ta_4O_9F_4$ [23]
$K_3Ta_4O_8F_7$
$KTaO_2F_2$
$K_2Ta_2O_3F_6$ (≈ **$2K_2TaF_7 \cdot Ta_2O_5$**), соль Мариньяка
M_2TaOF_5
$K_3[TaOF_6]$, анион – одношапочный окт. (d^5sp)

HF (45%); HF ↓ ↑ H_2O

$PaO(NO_3)_3 \cdot nH_2O$, n = 1 – 4
$PaOCl_3$, крист., бц.
$PaOBr_3$, к. ч. Pa 7 (пентаг. бипир.), Pa — Br 2.91 (экв.), 2.6 (акс.), Pa — O 2.14 – 2.27 [21]

Pa_2OF_8 = $(F_4Pa)_2O$, крист., бц., изостр. U_2F_9, к. ч. Pa 9

[4]
$TaCl_4$, крист., черно-зел., гигр., возг. 300, $\underset{210°}{\overset{300°}{\rightleftharpoons}}$ $TaCl_3$ + $TaCl_5$;
$\Delta H = -707$;
+ $NbCl_5$ $\xrightarrow{320°}$ $TaCl_5$ + $NbCl_4$
$TaBr_4$, $\Delta H = -52.5$
TaI_4, крист., черн., т. пл. 398, изостр. NbI_4
$TaCl_2I_2$, в стр. – цепи окт. $[TaI_{4/2}Cl_2]$, Ta — Ta 3.15 и 4.34

PaF_4↓, крист., кор., т. пл. 1030, т. к. 1630, возг., не р. в (HNO_3 + HF), стр. тип ZrF_4, $\Delta H = -1996$
$PaCl_4$, крист., желто-зел., возг. > 400, т. пл. 680, т. к. 850, стр. тип UCl_4, $\Delta H = -1045$ [22]
$PaBr_4$, $\Delta H = -863$ [22]

← M; H_2

	т. пл.	т. к.	ΔH
NbF_5, крист., бц., склонны к переохлаждению	80	235	−1812
$NbCl_4F$, желт.	—	—	
$NbCl_5$, бц., крист., $\xrightarrow{183°}$ желт.	205	254	−797
$NbBr_5$, красн.	268	362	−556
NbI_5, бронзового цв.	320 с разл.	—	−426

$MNbF_6$, M = H, K – Cs, $[BrF_2]$, $[O_2]$
$[SeF_3]^+[Nb_2F_{11}]^-$, анион – 2 окт. с общ. вершиной, Nb — F 1.8 – 2.0
M_2NbF_7↓, анион – одношапочная триг. призма (d^5sp), Nb — F 1.8
K_3NbF_8; $MNbCl_6$ [4]

	т. пл.	т. к.	ΔH
TaF_5, бц.	97	230	−1903
$TaCl_4F$	214	—	—
$TaCl_5$, бц.	217	239	−858
$TaBr_5$, желт.	266	349	−598
TaI_5, черн.	496	543 возг.	−489

← C + Cl_2; $SOCl_2$; $AlCl_3$ — Ta_2O_5

$MTaF_6$, M = K, $[O_2]$, $[XeF_5]$, $[Xe_2F_{11}]$, H (· nH_2O) [9]
$M_2[TaF_7]$↓, M = H, K – Cs
$K_3[TaF_8]$, т. пл. 780, анион – антипризма
$MTaCl_6$, M = Na – Cs, анион – окт., Ta — Cl 2.65

	т. пл.	т. возг.	ΔH [15]
PaF_5, бц. **· $2H_2O$**↓, р. в HF	—	500	−2190
$PaCl_5$, желто-зел.	301	160	−1143
$PaBr_5$, оранж.	317	—	−863
PaI_5, черн.	300 с разл.	—	

$KPaF_6$, к. ч. Pa 8 [10]
K_2PaF_7↓, не р. в 5% HF, в стр. – цепи из гр. $[PaF_9]$, Pa — F 2.16 (конц.), 2.38 (мост.)
M_3PaF_8, анион – куб
$M_4[PaF_9]$, к. ч. Pa 9
$MPaCl_6$, желт.
M_3PaCl_8, M = [NO], $[R_4N]$

↑ HF + H_2; M_2PaF_6; CCl_4 (500°) — PaO_2

M_2TaCl_6, фиол.

$[NbF_4]^+[SbF_6]^-$, крист., возг. 40, в стр. – зигзагообразные цепи окт. $[NbF_{2/2}F_4]$ и изолированные окт. $[SbF_6]$ [8]

$[M(NCS)_5]_2$, красно-кор.
$M(OR)_nГ_{5-n}$
$[M(OR)_5]_2$, крист., бц., гигр. (R = Me) или ж. (R = Et), р. в орг. р-рителях, легко летучи (возможно разделение Nb и Ta) [33]

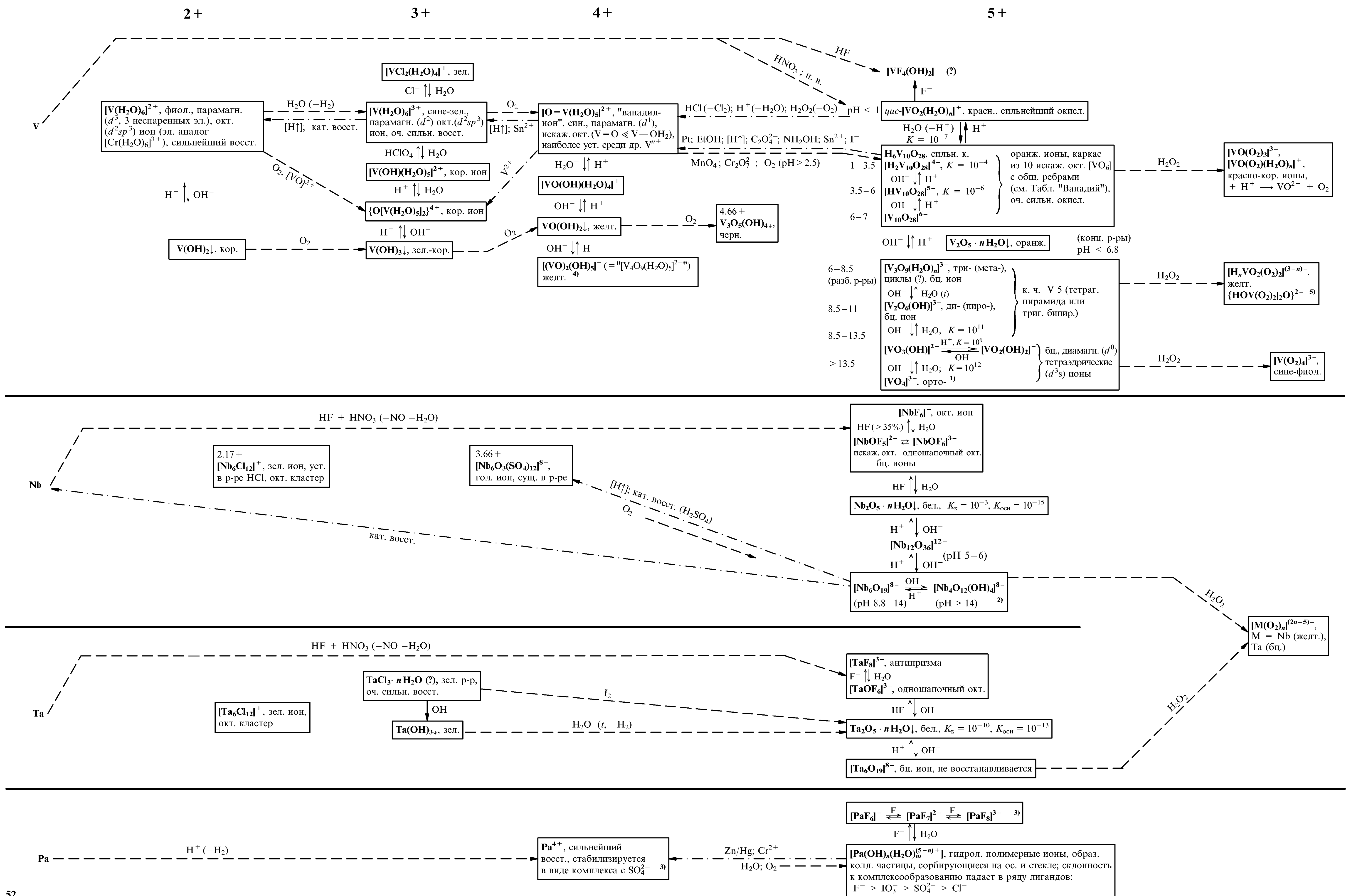
t ↙ **$NbO(NH_2)_3$**
NbON, стр. тип ZrO_2 ("бадделеита"), семивершинники $[NbO_3N_4]$, Nb — O 2.07, Nb — N 2.12 [28]

$K[M(NCS)_6]$, крист., темно-син. (Nb), оранж. (Ta)

$K[M(OR)_6]$ [33, 34]
$[BaNbO(OEt)_5(EtOH)_{1.5}]_4$

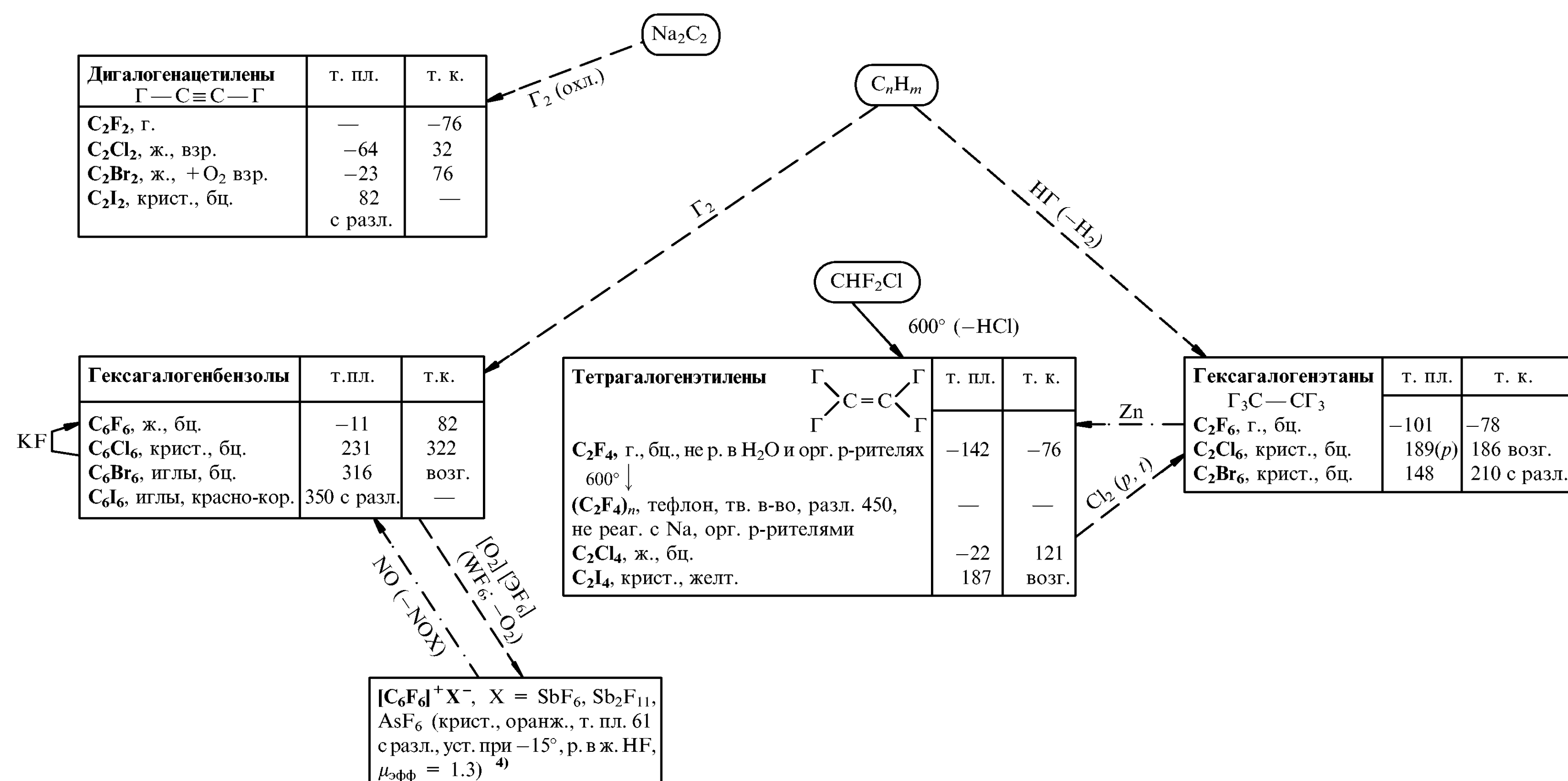
Li_7MN_4

$MГ_5$, крист., летучие, гигр., р. в эф., $POCl_3$, ж. NH_3; + H_2O ⟶ $M_2O_5 \cdot xH_2O$ (коллоидный р-р) [19]; MF_5 – стр. аналоги $(MoF_5)_4$; в стр. др. $MГ_5$ – димеры (2 окт. с общ. ребром), Nb — Cl 2.30 (конц.), 2.55 (мост.), Nb — Nb 3.95, ∠ClNbCl 101, Nb — Br 2.4 (конц.), 2.7 (мост.); M — I 2.6 – 2.9; в г. – $(MF_5)_3$ – плоский цикл из окт., Nb — F 1.83 (конц.) 2.05 (мост.), $MГ_5$ – триг. бипир. (d^3sp), Nb — Г 1.88 (F), 2.34 (акс.), 2.24 (экв.) (Cl); 2.46 (Br); Ta — Г 1.86 (F), 2.37 (акс.), 2.23 (экв.) (Cl); 2.45 (Br); в стр. $PaCl_5$ – цепи пентаг. бипир., $PaBr_5$ – изостр. UCl_5.
$MГ_5 \cdot L$, L = NH_3, Et_2O, $POCl_3$, NOCl, NO



2+
3+
4+
5+
V
Nb
Ta
Pa
HF
HNO_3; ц. в.
$[VF_4(OH)_2]^-$ (?)
F^-
$[VCl_2(H_2O)_4]^+$, зел.
Cl^- ⇅ H_2O
$[V(H_2O)_6]^{2+}$, фиол., парамагн. (d^3, 3 неспаренных эл.), окт. (d^2sp^3) ион (эл. аналог $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$), сильнейший восст.
H_2O ($-H_2$)
[H↑]; кат. восст.
$[V(H_2O)_6]^{3+}$, сине-зел., парамагн. (d^2) окт.(d^2sp^3) ион, оч. сильн. восст.
O_2
[H↑]; Sn^{2+}
$[O=V(H_2O)_5]^{2+}$, "ванадил-ион", син., парамагн. (d^1), искаж. окт. ($V=O \ll V-OH_2$), наиболее уст. среди др. V^{n+}
HCl ($-Cl_2$); H^+ ($-H_2O$); H_2O_2 ($-O_2$)
pH < 1
цис-$[VO_2(H_2O)_n]^+$, красн., сильнейший окисл.
H_2O ($-H^+$)
$K = 10^{-7}$
H^+
Pt; EtOH; [H↑]; $C_2O_4^{2-}$; NH_2OH; Sn^{2+}; I^-
MnO_4^-; $Cr_2O_7^{2-}$; O_2 (pH > 2.5)
$HClO_4$ ⇅ H_2O
$[V(OH)(H_2O)_5]^{2+}$, кор. ион
H^+ ⇅ H_2O
O_2, $[VO]^{2+}$
V^{2+}
H^+ ⇅ OH^-
$\{O[V(H_2O)_5]_2\}^{4+}$, кор. ион
H_2O^- ⇅ H^+
$[VO(OH)(H_2O)_4]^+$
OH^- ⇅ H^+
H^+ ⇅ OH^-
$V(OH)_2$↓, кор.
O_2
$V(OH)_3$↓, зел.-кор.
O_2
$VO(OH)_2$↓, желт.
O_2
4.66+
$V_3O_5(OH)_4$↓, черн.
OH^- ⇅ H^+
$[(VO)_2(OH)_5]^-$ (= "$[V_4O_9(H_2O)_5]^{2-}$") желт. 4)
1–3.5
3.5–6
6–7
$H_6V_{10}O_{28}$, сильн. к.
$[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$, $K = 10^{-4}$
OH^- ⇅ H^+
$[HV_{10}O_{28}]^{5-}$, $K = 10^{-6}$
OH^- ⇅ H^+
$[V_{10}O_{28}]^{6-}$
оранж. ионы, каркас из 10 искаж. окт. $[VO_6]$ с общ. ребрами (см. Табл. "Ванадий"), оч. сильн. окисл.
H_2O_2
$[VO(O_2)_3]^{3-}$, $[VO(O_2)(H_2O)_n]^+$, красно-кор. ионы, + H^+ ⟶ VO^{2+} + O_2
OH^- ⇅ H^+
$V_2O_5 \cdot nH_2O$↓, оранж.
(конц. р-ры) pH < 6.8
6–8.5 (разб. р-ры)
8.5–11
8.5–13.5
> 13.5
$[V_3O_9(H_2O)_n]^{3-}$, три- (мета-), циклы (?), бц. ион
OH^- ⇅ H_2O (t)
$[V_2O_6(OH)]^{3-}$, ди- (пиро-), бц. ион
OH^- ⇅ H_2O, $K = 10^{11}$
к. ч. V 5 (тетраг. пирамида или триг. бипир.)
$[VO_3(OH)]^{2-}$ ⇄ (H^+, $K = 10^8$; OH^-) $[VO_2(OH)_2]^-$
OH^- ⇅ H_2O; $K = 10^{12}$
$[VO_4]^{3-}$, орто- 1)
бц., диамагн. (d^0) тетраэдрические (d^3s) ионы
H_2O_2
$[H_nVO_2(O_2)_2]^{(3-n)-}$, желт. $\{HOV(O_2)_2]_2O\}^{2-}$ 5)
H_2O_2
$[V(O_2)_4]^{3-}$, сине-фиол.
HF + HNO_3 ($-NO$ $-H_2O$)
$[NbF_6]^-$, окт. ион
HF (> 35%) ⇅ H_2O
$[NbOF_5]^{2-}$ ⇄ $[NbOF_6]^{3-}$
искаж. окт. одношапочный окт. бц. ионы
2.17+
$[Nb_6Cl_{12}]^+$, зел. ион, уст. в р-ре HCl, окт. кластер
3.66+
$[Nb_6O_3(SO_4)_{12}]^{8-}$, гол. ион, сущ. в р-ре
[H↑]; кат. восст. (H_2SO_4)
O_2
кат. восст.
HF ⇅ H_2O
$Nb_2O_5 \cdot nH_2O$↓, бел., $K_к = 10^{-3}$, $K_{осн} = 10^{-15}$
H^+ ⇅ OH^-
$[Nb_{12}O_{36}]^{12-}$
H^+ ⇅ OH^- (pH 5–6)
$[Nb_6O_{19}]^{8-}$ ⇄ (OH^-; H^+) $[Nb_4O_{12}(OH)_4]^{8-}$
(pH 8.8–14) (pH > 14) 2)
H_2O_2
$[M(O_2)_n]^{(2n-5)-}$, M = Nb (желт.), Ta (бц.)
HF + HNO_3 ($-NO$ $-H_2O$)
$[TaF_8]^{3-}$, антипризма
F^- ⇅ H_2O
$[TaOF_6]^{3-}$, одношапочный окт.
$TaCl_3 \cdot nH_2O$ (?), зел. р-р, оч. сильн. восст.
I_2
OH^-
$[Ta_6Cl_{12}]^+$, зел. ион, окт. кластер
$Ta(OH)_3$↓, зел.
H_2O (t, $-H_2$)
HF ⇅ OH^-
$Ta_2O_5 \cdot nH_2O$↓, бел., $K_к = 10^{-10}$, $K_{осн} = 10^{-13}$
H^+ ⇅ OH^-
$[Ta_6O_{19}]^{8-}$, бц. ион, не восстанавливается
H_2O_2
$[PaF_6]^-$ ⇄ (F^-) $[PaF_7]^{2-}$ ⇄ (F^-) $[PaF_8]^{3-}$ 3)
F^- ⇅ H_2O
H^+ ($-H_2$)
Pa^{4+}, сильнейший восст., стабилизируется в виде комплекса с SO_4^{2-} 3)
Zn/Hg; Cr^{2+}
H_2O; O_2
$[Pa(OH)_n(H_2O)_m^{(5-n)+}]$, гидрол. полимерные ионы, образ. колл. частицы, сорбирующиеся на ос. и стекле; склонность к комплексообразованию падает в ряду лигандов: $F^- > IO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^-$

1+ 2/n+ 4+



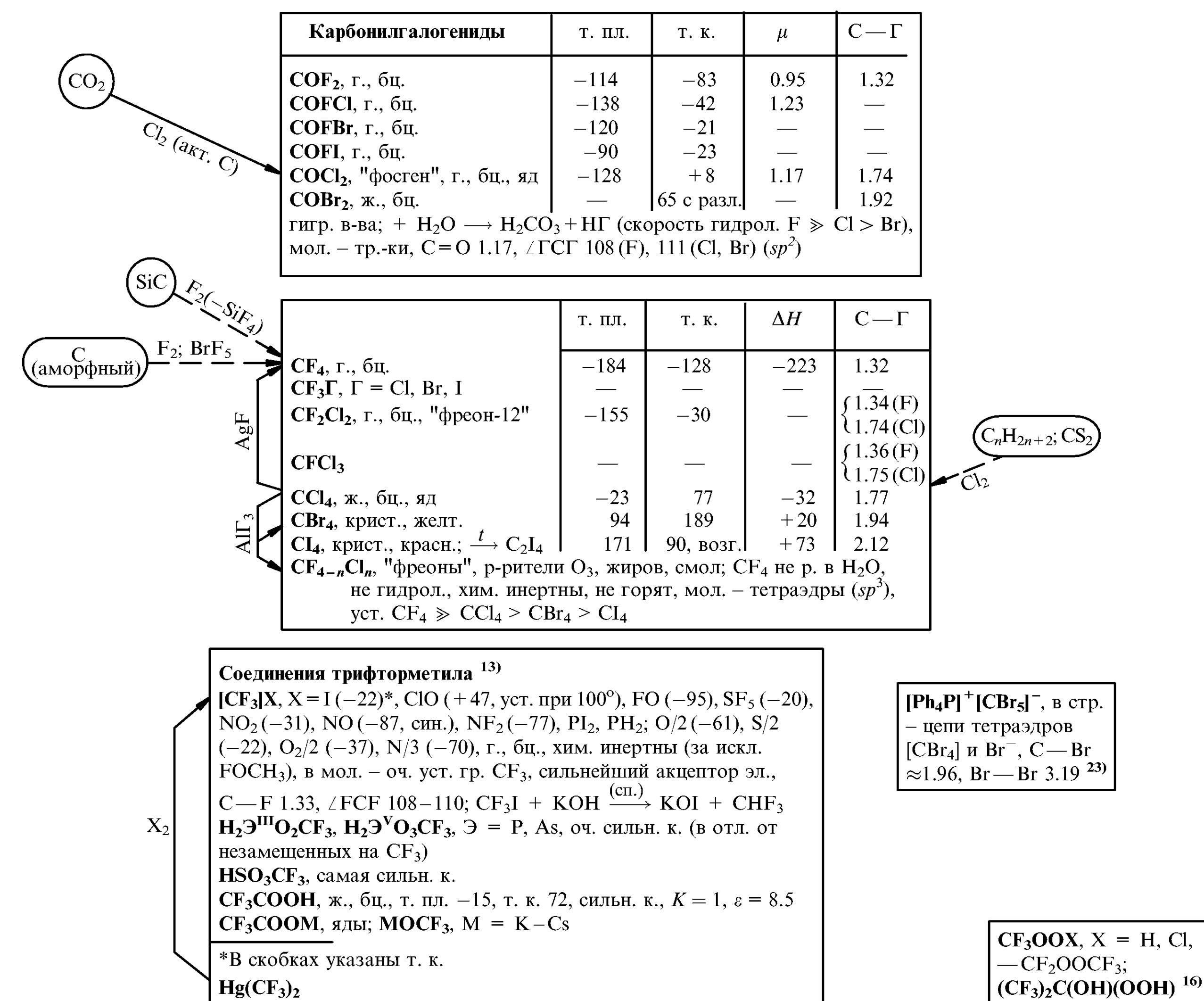
Дигалогенацетилены Г—C≡C—Г	т. пл.	т. к.
C_2F_2, г.	—	−76
C_2Cl_2, ж., взр.	−64	32
C_2Br_2, ж., $+O_2$ взр.	−23	76
C_2I_2, крист., бц.	82 с разл.	—

Гексагалогенбензолы	т.пл.	т.к.
C_6F_6, ж., бц.	−11	82
C_6Cl_6, крист., бц.	231	322
C_6Br_6, иглы, бц.	316	возг.
C_6I_6, иглы, красно-кор.	350 с разл.	—

Тетрагалогенэтилены $Г_2C=CГ_2$	т. пл.	т. к.
C_2F_4, г., бц., не р. в H_2O и орг. р-рителях	−142	−76
600° ↓		
$(C_2F_4)_n$, тефлон, тв. в-во, разл. 450, не реаг. с Na, орг. р-рителями	—	—
C_2Cl_4, ж., бц.	−22	121
C_2I_4, крист., желт.	187	возг.

Гексагалогенэтаны $Г_3C—CГ_3$	т. пл.	т. к.
C_2F_6, г., бц.	−101	−78
C_2Cl_6, крист., бц.	189(p)	186 возг.
C_2Br_6, крист., бц.	148	210 с разл.

$[C_6F_6]^+X^-$, X = SbF_6, Sb_2F_{11}, AsF_6 (крист., оранж., т. пл. 61 с разл., уст. при −15°, р. в ж. HF, $\mu_{эфф}$ = 1.3) [4]



Карбонилгалогениды	т. пл.	т. к.	μ	C—Г
COF_2, г., бц.	−114	−83	0.95	1.32
$COFCl$, г., бц.	−138	−42	1.23	—
$COFBr$, г., бц.	−120	−21	—	—
$COFI$, г., бц.	−90	−23	—	—
$COCl_2$, "фосген", г., бц., яд	−128	+8	1.17	1.74
$COBr_2$, ж., бц.	—	65 с разл.	—	1.92

гигр. в-ва; + $H_2O \longrightarrow H_2CO_3$ + НГ (скорость гидрол. F ≫ Cl > Br), мол. – тр.-ки, C=O 1.17, ∠ГCГ 108 (F), 111 (Cl, Br) (sp^2)

	т. пл.	т. к.	ΔH	C—Г
CF_4, г., бц.	−184	−128	−223	1.32
$CF_3Г$, Г = Cl, Br, I	—	—	—	—
CF_2Cl_2, г., бц., "фреон-12"	−155	−30	—	1.34 (F) 1.74 (Cl)
$CFCl_3$	—	—	—	1.36 (F) 1.75 (Cl)
CCl_4, ж., бц., яд	−23	77	−32	1.77
CBr_4, крист., желт.	94	189	+20	1.94
CI_4, крист., красн.; $\xrightarrow{t} C_2I_4$	171	90, возг.	+73	2.12

$CF_{4-n}Cl_n$, "фреоны", р-рители O_3, жиров, смол; CF_4 не р. в H_2O, не гидрол., хим. инертны, не горят, мол. – тетраэдры (sp^3), уст. $CF_4 \gg CCl_4 > CBr_4 > CI_4$

Соединения трифторметила [13]

$[CF_3]X$, X = I (−22)*, ClO (+47, уст. при 100°), FO (−95), SF_5 (−20), NO_2 (−31), NO (−87, син.), NF_2 (−77), PI_2, PH_2; O/2 (−61), S/2 (−22), O_2/2 (−37), N/3 (−70), г., бц., хим. инертны (за искл. $FOCH_3$), в мол. – оч. уст. гр. CF_3, сильнейший акцептор эл., C—F 1.33, ∠FCF 108–110; $CF_3I + KOH \xrightarrow{(сп.)} KOI + CHF_3$

$H_2Э^{III}O_2CF_3$, $H_2Э^{V}O_3CF_3$, Э = P, As, оч. сильн. к. (в отл. от незамещенных на CF_3)

HSO_3CF_3, самая сильн. к.

CF_3COOH, ж., бц., т. пл. −15, т. к. 72, сильн. к., K = 1, ε = 8.5

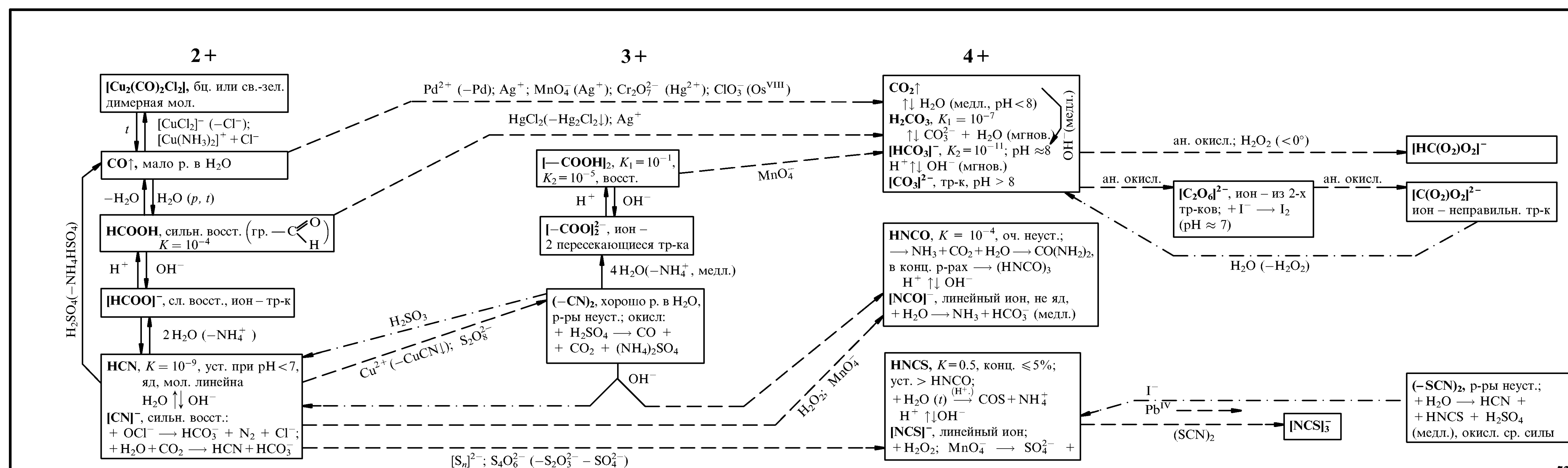
CF_3COOM, яды; **$MOCF_3$**, M = K–Cs

*В скобках указаны т. к.

$Hg(CF_3)_2$

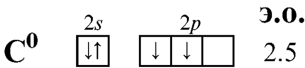
$[Ph_4P]^+[CBr_5]^-$, в стр. – цепи тетраэдров $[CBr_4]$ и Br^-, C—Br ≈1.96, Br—Br 3.19 [23]

CF_3OOX, X = H, Cl, $—CF_2OOCF_3$; **$(CF_3)_2C(OH)(OOH)$** [16]

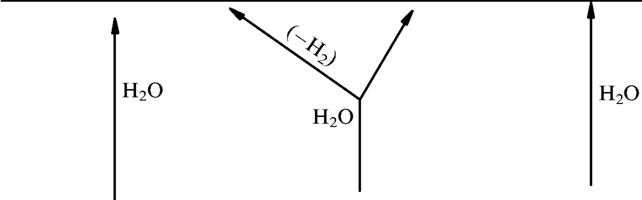


УГЛЕРОД

$(2+2/n)-$ 2– 1–



Углеводороды (гомологические ряды)			
C_nH_{2n+2} **алканы**, C—C 1.54	C_nH_{2n} **алкены**, C—C 1.35	C_nH_{2n-2} **алкины**, C—C 1.21	C_nH_{2n-6} **ароматические соединения**, C—C 1.40
CH_4, метан, г., бц., т. пл. −184, т. к. −161, $\Delta H = -75$ C_2H_6, этан, г., бц., т. пл. −183, т. к. −89, $\Delta H = 84.8$, хим. инертны, мол. – тетраэдр и 2 тетраэдра с общ. вершиной (sp^3), C—H 1.09, C—C 1.54	$CH_2=CH_2$, этилен, г., т. пл. −169, т. к. −104, $\Delta H = +55$, ∠HCC = ∠HCH = 120 (sp^2), C—H 1.09, C—C 1.40–1.47	$CH\equiv CH$, ацетилен, г., т. пл. −81.8 (р), т. возг. −83.6, $\Delta H = +227$, тв. и ж. взр., ∠HCC = 180 (sp), C—H 1.06, C—C 1.32	C_6H_6, бензол, ж., т. пл. 5.5, т. к. 80, $\Delta H = +49$, ∠CCC = ∠HCC = = 120 (sp^2), C—H 1.08, C—C 1.35–1.43



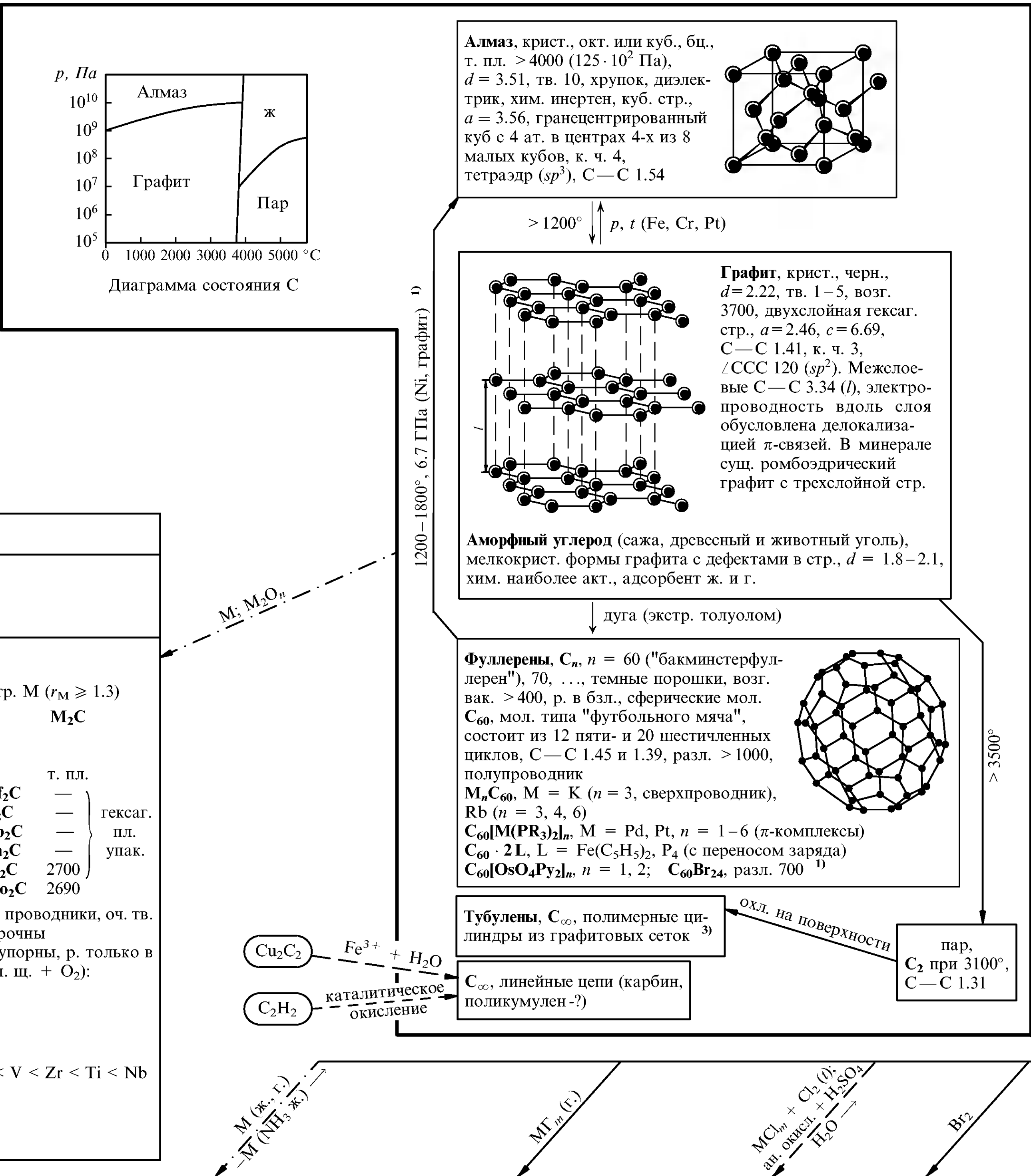
π-комплексы
Кратные связи – доноры π-эл.; дативные связи образ. за счет оттягивания эл. с заполненных d-орбиталей M на π*-орбитали L; M = Ag, Hg (II), Co, Pt, Pd (II) и т. д.

K[PtCl$_3$(C$_2$H$_4$)] **$Co_2(CO)_6(RC\equiv CR)$**, **$[Pt(PR_3)_2(PhC\equiv)_2]$** **$Cr(C_6H_6)_2$**, **$AgClO_4 \cdot C_6H_6$**

H_2O ↑ (алканы); $(-H_2)$, H_2O ↑ (алкены); H_2O ↑ (алкины)

Карбиды

Солеобразные (стехиометрического состава)			Ковалентные	Металлоподобные (нестехиометрического состава)		
Метаниды и производные этана	**Производные этилена и аллена**	**Ацетилиды**				
т. пл.	т. пл.	т. пл.		т. пл. с разл.	т. пл.	
Be_2C 2150 **Al_4C_3** >2800 крист., бел., в стр. – изолированные анионы $[C]^{4-}$ (Be_2C – стр. тип *анти*-CaF_2); + $H_2O \xrightarrow{t} CH_4\uparrow$	**ThC_2** 2655, желт. **VC_2** — **UC_2** 2350 +H_2O → $C_2H_4 + H_2 +$ + CH_4 + C_nH_m, в искаж. стр. CaC_2 – ионы $[C=C]^{4-}$, C—C 1.34 (ср. C_2H_4!)	**$NaHC_2$** — **Na_2C_2** — стр. NaCl **BeC_2** — **MgC_2** — **CaC_2** 2300 **BaC_2** >1780 **ZnC_2** — } стр. тип CaC_2 **MC_3** = $M_2[C_2]_3$, M = Al, Ce, крист., бц., +H_2O → C_2H_2 + ··· **M_2C_2**↓, M = Cu–Au, стр. тип NaCl **HgC_2**↓, образ. из р-ра в H_2O; взр. в сухом состоянии. В стр. ацетилидов (тип CsCl) – ионы $[C\equiv C]^{2-}$, C—C 1.19–1.24 (ср. C_2H_2!)	**SiC**, "карборунд", крист., бц. (темн. из-за примесей), разл. >2200, стр. близка алмазу **B_4C** = $B_{12}[C_3]$, крист., черн., т. пл. 2450, т. к. >3500, в стр. типа NaCl – икосаэдры $[B_{12}]$ и линейные гр. $[C_3]$, оч. тв., хим. инертны, жаростойки. Тв. сплавов в системе B–C–S > тв. SiC и B_4C	**Cr_3C_2** 1900 **Cr_7C_3** 1680 **Mn_7C_3** — **$Cr_{23}C_6$** (≈"Cr_4C") 1520 **$Mn_{23}C_6$** — **CrC** — оч. тв., кислотоупорны, уст. к окисл. <1000° Триг. призмы $[CM_6]$ образуют цепи C_∞ в искаж. стр. M, C—C ≈ 1.65	**Fe_3C**, "цементит" 1650 **Mn_3C** 1520 **Co_3C**, **Ni_3C** } метастаб. фазы — крист., сер. или черн. **(Fe, Cr)$_3$C**, **(Fe, Mo)$_3$C**, оч. тв., придают тв. сталям; + $H^+ \longrightarrow H_2$ + + CH_4 + C_nH_m	фазы внедрения ат. C в стр. M ($r_M \geqslant 1.3$) **MC_{1-x}** т. пл.: **TiC** 3250, **ZrC** 3735, **HfC** 3890, **VC** 2830, **NbC** 3500, **TaC** 3900, **WC** 2660 } стр. тип NaCl; **MoC** — **M_2C** т. пл.: **Hf_2C** —, **V_2C** —, **Nb_2C** —, **Ta_2C** — } гексаг. пл. упак.; **W_2C** 2700, **Mo_2C** 2690 Соединения с мет. связью, проводники, оч. тв. (9–10), но хрупки, жаропрочны (т. пл. M ≪ MC), кислотоупорны, р. только в (HF + HNO_3) (t) и (распл. щ. + O_2): ⟶ Na_2WO_4 и т. д.
Pu_2C_3, в стр. – гр. $[C_2]$, C—C 1.54 (ср. C_2H_6!)	**Mg_2C_3** (←Mg + C_5H_{12}); +H_2O → $CH_3-C\equiv C-H$ + (аллилен) +$CH_2=C=CH_2$ (аллен) В стр. – анионы $[C=C=C]^{4-}$					
	LnC_2, желт., т. пл. ≈2300; +H_2O ⟶ C_2H_2 + + H_2 + ···; стр. тип CaC_2, C—C 1.28, проводники **M_2C_3** = $M_4[C_2]_3$, M = Ln, U; + H_2O ⟶ C_2H_2 (50–70%) + C_2H_4 + CH_4 + H_2; C—C 1.24–1.32		Сродство к C (среди легирующих элементов) возрастает в ряду: Fe < Mn < Cr < W < Mo < Ta < V < Zr < Ti < Nb			



Соединения графита (l – расстояние между слоями)

"Графитиды" металлов, MC_n, $n \leqslant 60$ [14]	Соединения включения [2]	Графитовые соли [2]	
LiC_6, BaC_6 [14] **$M_{1-x}C_8$**, M = K–Cs, крист., медно-красн., воспл. на возд., проводимость > графита; + H_2O ⟶ H_2 + MOH + + графит. В однослойной стр. графита l = 3.7 (Li), 5.4 (K), 5.6 (Rb), 5.9 (Cs), ат. M не на середине l; к. ч. M 12 (гексаг. призма) **MC_{16}**, M = K–Cs; **K_6C_{60}**, диэлектрики [1] **M^0C_n**, M = Mo, W, Mn–Ni, l = 5.6–5.9	**$C_n \cdot L$**, L = $AlГ_3$, SbF_5, AsF_5, $GaBr_3$, $FeCl_3$, $LnCl_3$, $CrCl_3$, FeS_2, MoO_3, XeF_6, XeF_4, KrF_2 **$C_{21}CrCl_3$**, l = 12.80 **$C_{22-29}CrCl_3$**, l = 16.57 **$C_{6.3}(Au_2Cl_6)$**, l = 6.80 **$C_{33}AlBr_3$**, l = 20.10 **$C_{8.5}IF_5$**; **$C_{38}UBr_5$**; **$C_{13}UF_6$** проводимость > графита	**$C_n^+Г^- \cdot MC_m$**, Г = Cl, Br, M = Be, Al, Ga, Fe, Hg, Pt, Au, W, U; l = 9–13 [2] **$C_n^+X^-$**, X = NO_3, ClO_4, HF_2, SO_3F, AsF_6, крист., син., l ≈ 8 ↑ HX **$C_{24}^+[HSO_4] \cdot 2H_2SO_4$**, крист., гол., l ≈ 8	**$C_8^+Br^-$**, в стр. графита (l = 7.05) – анионы $[Br_2]^-$, Br—Br 2.1–2.2, проводимость > графита

$LiAlH_4$; Na (ж. NH_3)

4/3+ 2+ 3+ 4+

CO_2 (> 600°, "газификация топлива"), H_2O (1000°, $-H_2$, "водяной г.")

CH_3COOH, уксусная к., масло ("ледяная к."), бц., т. пл. 17, т. к. 118, $[CH_3COOH_2^+][CH_3COO^-] = 10^{-12}$, р. SO_2, $M\Gamma_n$, $M(NO_3)_n$, $\varepsilon = 6$, в г. – димеры, в р-ре H_2O – сл. к., $K = 10^{-5}$, не восст.: уст. к MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, ан. окисл.$\longrightarrow CO_2 + C_2H_6$

C_3O_2, недокись, г., бц., с резким запахом, т. пл. –107, т. к. 7, $\Delta H = -96$, $\xrightarrow{20^\circ}$ тв. красн. полимер + C + CO_2; оч. реакц., мол. линейна: O=C=C=C=O, C—C 1.28, C—O 1.16

H_2O ↓ ↑ $-H_2O(P_2O_5)$

$CH_2(COOH)_2$, малоновая к., крист., бц., т. пл. 135 с разл., $K_1 = 10^{-3}$, $K_2 = 10^{-6}$

CO, окись углерода, г., бц., яд, т. пл. –205, т. к. –191, $\Delta H = -110$, р. в H_2O 3% (об.) (0°), не р. в к. и щ., хим. инертен., сильн. восст. (*t*); $+ I_2O_5 \xrightarrow{140^\circ} I_2 + CO_2$ (колич. опред. CO), в мол. стр. C≡O 1.13, эл. аналог N_2, $\mu = 0.12$

O_2 [700°; MnO_2 + CuO ("гопкалит"), 20°]; $M_2O_n(t, -M)$; H_2O ($-H_2$, 500°, Fe_2O_3)

C (> 1000°)

M (*p*) ↓ ↑ *t* (–M)

$M^0(:CO)_n$, M = V–Ni, Mo–Pd, W–Pt, **карбонилы**, крист. или ж., яд, летучи, не р. в H_2O, р. в орг. р-рителях, $\Sigma e = 18$ [кроме $V(CO)_6$], в них сущ. дативные связи между *d*-эл. и свободными π^*-орбиталями CO (см. схему МО); гр. [M—C—O (конц.)] почти линейные (∠MCO 171–178), C—O (конц.) 1.12–1.29

H_2O (*p*, *t*); $-H_2O$ (H_2SO_4, P_2O_5, HSO_3Cl)

HCOOH, муравьиная к., ж., бц., с резким запахом, *d* = 1.23, т. пл. 8, т. к. 100, хор. р. в H_2O, $\mu = 1.35$, $\varepsilon = 56$, мол. – плоская, сильн. восст. гр. $\left(-C\begin{smallmatrix}H\\O\end{smallmatrix}\right)$; азеотроп с H_2O 77 %, т. к. 107, $K = 10^{-4}$;

t: $\xrightarrow{(Al_2O_3)} H_2O + CO_2$; $\xrightarrow{(ZnO)} CO_2 + H_2$

$-H_2O$ (конц. H_2SO_4)

H_2 (*t*)

Na (350°); K (> 200°)

CO_2, углекислый г., бц., возг. –78, т. к. 20/58 · 10^5 Па, $\Delta H = -393$, р. в $H_2O \approx 50$ % (об.), в гранецентрированной куб. стр. мол. CO_2 в 3-х непересекающихся направлениях, C—O 1.16, ∠OCO 180 (*sp*) Донор π-эл., в мол. **[Rh(CO)(PR$_3$)$_2$(OH)(CO$_2$)]** CO_2 присоединен обратимо [12] · **5.75 H_2O** (8 : 46), клатрат, разл. –21

$M^{II}CO_3$ — *t* ($-M^{II}O$)

H_2O ↓

Угольная к.

$CO_2 + H_2O \xrightleftharpoons{(медл.)} [H_2CO_3] \xrightleftharpoons{(мгнов.)} H^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons 2H^+ + CO_3^{2-}$

$K_1 = \dfrac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2O][CO_2]} = 10^{-7}$; $K_1 = \dfrac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 10^{-4}$; $K_2 = 10^{-11}$;

pH ≈ 3.7 Мол. H_2CO_3 сущ. в г.

"$H_2CO_3 \cdot R_2O$" = $[R_2OH]^+[HCO_3]^-$, крист., бц., R = Me (т. пл. –47), Et (разл. –10) [5]

(—COOH)$_2$, щавелевая к., крист., бц., т. пл. 189 с разл., возг. 158, яд, хор. р. в H_2O, сп., $K_1 = 10^{-1}$, $K_2 = 10^{-5}$, мол. – плоская *транс*

↑ 30°

· **2 H_2O**, т. пл. 10

H_2SO_4

Оксалаты

$LiHC_2O_4 \cdot H_2O$
$NaHC_2O_4 \cdot H_2O$, мало р.
KHC_2O_4, · ***n* H_2O**, *n* = 1, 0.5
· **$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$**
$NH_4HC_2O_4$, · **H_2O**
$Li_2C_2O_4$, **$Na_2C_2O_4$**
$K_2C_2O_4$, · **H_2O**
$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$
$CaC_2O_4 \cdot H_2O$↓, **BaC_2O_4**↓
$FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$↓
$M_2[Fe(C_2O_4)_2] \cdot n H_2O$

NH_3 + NaCl ($-NH_4Cl$) (метод Сольвэ)

HCl (R_2O, –35°)

Бикарбонаты

$LiHCO_3$
$NaHCO_3$, (сода питьевая), разл. 160 (60 в р-ре), мало р. в H_2O;
· **$Na_2CO_3 \cdot 2H_2O$**, "трона"
$KHCO_3$, разл. 100, хор. р. в H_2O
NH_4HCO_3, разл. 36, мало р. в H_2O
$Ca(HCO_3)_2$, сущ. в природных водах; анион – искаж. тр-к

M_2O_2; MOOH; H_2O_2 + MOH (–100°)

MO_2 (< –10°)

Пероксомоно-карбонаты [8]

$MHCO_4$, M = Na–Rb
M_2CO_4, M = Li–Cs

M_2CO_5

Ацетаты

	т. пл.	
$CH_3COOLi \cdot 2H_2O$	70	
CH_3COONa,	324,	· **3 H_2O**, т. пл. 58
CH_3COOK,	292,	· **CH_3COOH**
CH_3COONH_4,	114,	· **CH_3COOH**
$M(CH_3COO)_n$	M = Zn–Hg, сл. диссоц.	

$M(CH_3COO)_n \xrightarrow{t} M_2O_n + CO_2 + H_2O$
$M_2^{II}(CH_3COO)_4$, · **2 H_2O**, M^{II} = Cr, Mo, Rh, Cu, мол. – димерные кластеры (см. Табл. "Медь") со связью M—M, гр. CH_3COO^- бидентатны, каждая связана с 2 ат. M

Оксоацетаты

$M_4^{II}O^*(CH_3COO)_6$, M^{II} = Be, Zn, в мол. $[O^*M_4]$ и $[MO^*O_3]^-$ – тетраэдры (см. Табл. "Be, Al") **$[M_3^{III}O^*(CH_3COO)_6]^+X^-$**, M^{III} = Cr, Fe, Al, Ru, Rh, в катионе – тр-к $[O^*M_3]$ и окт. $[MO^*O_5]$, CH_3COO^- бидентатны и связаны с 2 ат. M

NaOH (120°, 5 · 10^5 Па)

M (*t*)

H_2S (–ZnS)

1+
MOC≡COM, M = Na–Cs, **ацетилендиоляты** [раньше – "соли гексаоксибензола $(COM)_6$", "карбонилы"], крист., бц., гигр., пирофорные, стр. тип CaC_2, C—C 1.20, C—O 1.37, $\xrightarrow{t} M_2CO_3 + M_2O + C$ [19]

Формиаты [18]

HCOOLi · H_2O
HCOOK, т. пл. 167
HCOONa, т. пл. 255; $\xrightarrow{300^\circ} M_2CO_3 + M_2C_2O_4$ + + CO + H_2
$HCOONH_4$, т. пл. 116, разл. 180
$(HCOO)_2Ca$↓
$(HCOO)_2Cu \cdot H_2O$↓
$(HCOO)_2Zn$; **HCOOAg**↓
$(HCOO)_nM \xrightarrow{t} H_2O$ + $+ M_2O_n$ + CO (⟶ M + CO_2)

400° ($-H_2$)

$K_4[H_2(CO_3)_3] \cdot 1.5 H_2O$ [8]

KOH (MeOH)

t ($-H_2O$ $-CO_2$)

Карбонаты

р. только при M = M^I (кроме Li)
Na_2CO_3, т. пл. 854 ("сода кальцинированная"); · ***n* H_2O**, *n* = 1, 7, 10 ("сода крист.")
K_2CO_3, т. пл. 901 ("поташ"); · ***n* H_2O**, *n* = 2, 1.5, · *n* **H_2O_2**, в стр. – мол. H_2O_2
$(NH_4)_2CO_3$, разл. 58, оч. хор. р. в H_2O
$M^{II}CO_3$↓, M^{II} = Mg ("магнезит"); Ca ("кальцит", "арагонит"); Sr ("стронцианит"); Ba ("витерит"); Fe ("сидерит"); Mn ("родохрозит"); Pb ("церуссит"); $[UO_2]$ ("резерфордит")
$CaMg(CO_3)_2$, "доломит"
$Cu_2(CO_3)(OH)_2$, "малахит"
$[BiO]_2CO_3$, "бисмутит"
$M_2(CO_3)_n \xrightarrow{t} M_2O_n + CO_2$, $[CO_3]^{2-}$ – правильный тр-к (sp^2)

ан. окисл.

H_2O_2 (< 0°)

Пероксокарбонаты [7]

$M_2C_2O_6$, M = Na–Rb, крист., бц., гигр., уст., $\xrightarrow{t} M_2CO_3 + CO_2 + O_2$; $+ H_2O \longrightarrow MHCO_3 + H_2O_2$; анион – из двух тр-ков $[CO_3]$

F_2 + HF; $[H^+]$ (–HF)

F_2 (*t*)

t ($-CO_2$, медл.)

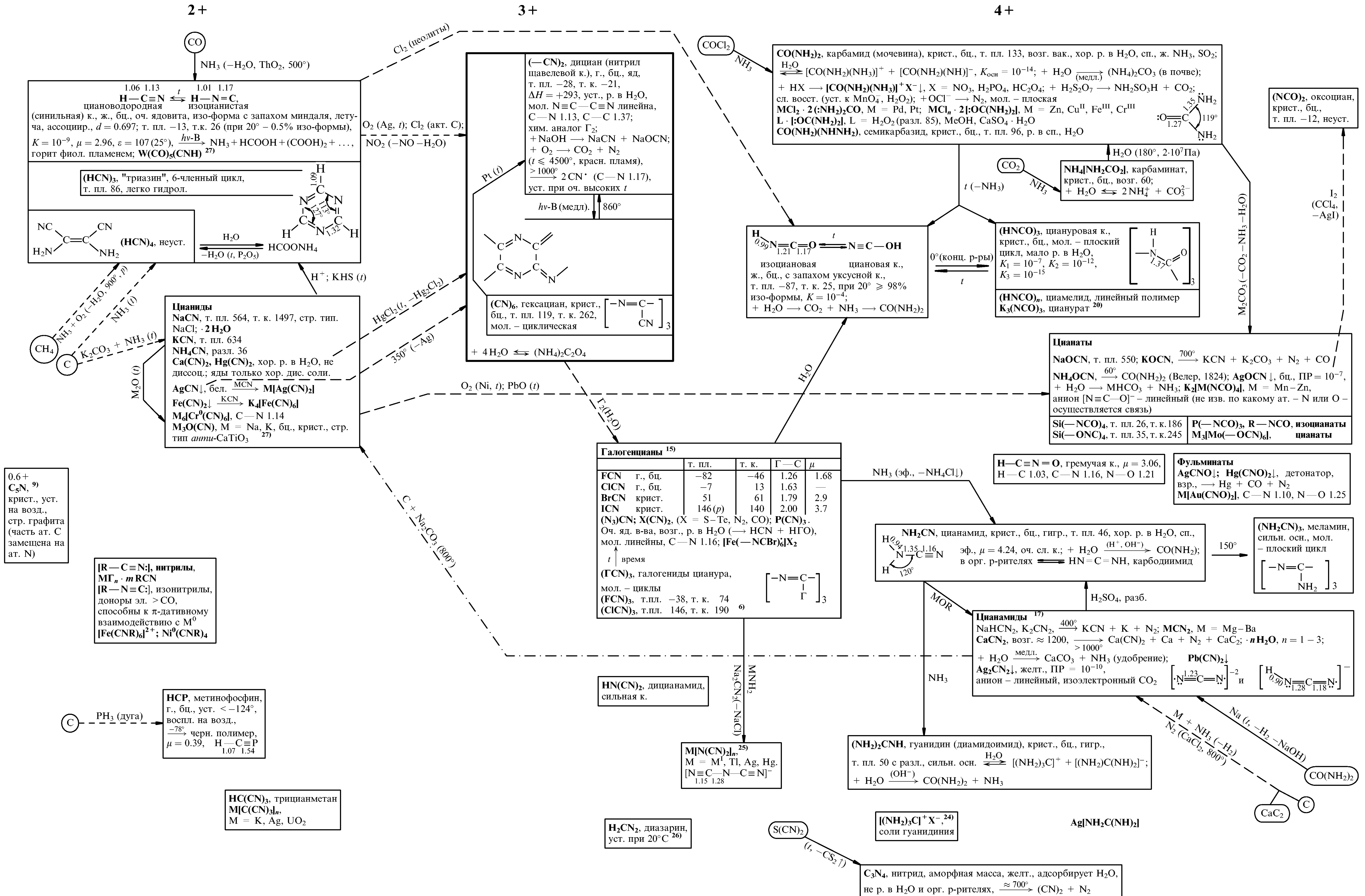
$HNO_3 + H_2SO_4 + KClO_3$; $KMnO_4$

$C_4^+F^-$, крист., черн., разл 100, в однослойной стр. графита *l* = 5.4
CF_n, *n* ⩽ 1.12, "фторид графита", крист., бц., разл. 800, хим. инертен, диэлектрик, в стр. – **гофрированные** слои, C—C 1.54, C—F 1.41, ∠CCC 111, *l* = 5–8 (уменьшается с ростом *n*), термостойкая смазка, уст. к окисл., $+ F_2 \xrightarrow[(воспл.)]{630^\circ} CF_4 + C$ [3]

"Окислы и к." графита

C_nO, *n* ⩾ 2, крист., бц. или желто-кор., диэлектрики, в стр. – гофрированные слои, к.ч. C 4, *l* ≈ 7, после набухания в H_2O, ац., сп. и др. ж. *l* ⩽ 19, в стр. – гр. COC, C=O, C—OH, C—OO—C (?)

АЗОТНЫЕ И ФОСФОРНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕРОДА



2+ | **4+**

COS, сероокись, г., бц., яд, воспл., т. пл. −138, т. к. −48, хор. р. в H_2O и орг. р-рителях, $\mu = 0.71$, мол. линейна, C—O 1.16, C—S 1.56

CO —S (*t*)→ COS

COS ←SO_3; H_2O (400°)—

COS —KOH→ **$K_2[CO_2S]$**

$H_2[CO_2S]$, монотиоугольная к.

$H_2[COS_2]$, дитиоугольная к.

$K_2[COS_2]$ ←KOH—

CSF_2, г., бц., т. к. −63
$CSCl_2$, "тиофосген", ж., красн., яд, т. к. 76, $\xrightarrow{h\nu\text{-B}}$ **$(CSCl_2)_3$**, т. пл. 116, + $H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2S$ + НГ

—PCl_5 (100°, $-PSCl_3$)→ CSF_2, $CSCl_2$

—NH_3→

$CS(NH_2)_2$, "тиомочевина" (Thio), крист., бц., т. пл. 172, хор. р. в H_2O, мол. – плоская
$MCl_2 \cdot 4[:SC(NH_2)_2]$, M = Pt, Pd, Zn, Ni
$CS(NH_2)(NHNH_2)$, тиосемикарбазид, $\cdot$ ***n*MCl_2**, M = Ni, Mn, р. в H_2O
(S=C 1.72; C–NH_2 1.34; 113°)

$HC(SO_2F)_3$ сильная к.
$Cs[C(SO_2F)_3]$
$HC(SO_3F)_3$ [29)]

Кислые эфиры (**ксантогеновые к.**) S=C(OR)SH

↑ H_2O

Ксантогенаты S=C(OR)SM
KSC(S)OEt, желт., разл. 200, р. в H_2O, сп.

←MOR—

HNCS, роданистоводородная (тиоциановая) к., ж., бц., т. пл. −110, > −90° ⟶ полимер, т. пл. 5 с разл., сильн. к., $K = 0.5$ (в разб. р-рах); $\xrightarrow{>5\%}$ **$H_2C_2N_2S_3$** (ксантановый водород) + HCN; + $H_2O \xrightarrow{H^+,\ t}$ COS + NH_4^+; в г. – мономерные мол., ∠HNC 135, $\mu = 1.72$; + $H_2S \longrightarrow CS_2 + NH_3$
(H–N 0.99; N=C 1.22; C=S 1.56)

↑ $KHSO_4$ (вак.)

←H_2O ($-HCN$ $-H_2SO_4$)—

−S (дуга)

C —S (*t*)→ CS_2

1.33+
C_3S_2, ж., красн., с острым запахом, т. пл. −1, легко полимеризуется

CS, оч. неуст., стабилизируется в качестве L (тиокарбонильная гр.)
$[Rh(CS)Cl(PR_3)_2]$
$[M(PPh_3)_2(CO)(CS)Cl_2]PF_4$, M = Rh, Ir; C—S 1.54, ∠RhCS 177 [11)]

←−S (разряд, < −100°)—

CS_2, сероуглерод, ж., бц., яд, взр. на возд., $d^{20} = 1.2630$, т. пл. −108, т. к. 46, $\Delta H = +63$, не р. в H_2O, р-ритель жиров, смол, I_2, S, P; мол. – линейна, C—S 1.56; + $H_2O \xrightarrow{150°} CO_2 + H_2S$;
↓ ($45 \cdot 10^8$ Па, 200°)
черн. полимер, $d = 4.9$, размягчается 70°, $\xrightarrow{150°}$ C + S, $\varepsilon = 4$, полупроводник, в стр. – цепи: $\left(-\overset{\displaystyle S}{\overset{\|}{C}}-S-\right)_n$
Донор π-эл.; CS_2 в качестве L – угловая мол.
$[M(CS_2)(PPh_3)_2]_n$, M = Pt, Pd
$[Rh_2Cl_2(CO)(C_2S_4)(R_3P)_2]_2$

(Pt–P 2.35, 2.24; Pt–C 2.06; C–S 1.54, 1.72; Pt–S 2.33; 46°; 136°)

CS_2 —CO$(NH_2)_2$ (110°, $-CS_2$); NH_3 + Ca$(OH)_2$ ($-CaS\downarrow$ $-H_2O$, 110°, *p*);→ Роданиды

Роданиды (изо- и тиоцианаты), не яды

	т. пл.	
NaNCS	323,	р. в H_2O, сп.
KNCS	177,	разл. 500
NH_4NCS	150,	разл. 170

$Ca(NCS)_2 \cdot 3H_2O$, хор. р. в H_2O, сп.
$Ba(NCS)_2 \cdot 3H_2O$, Ba—N 2.90, Ba—S 3.39
AgSCN↓, бел., ПР = 10^{-13}, анион линеен
$[:\ddot{N}=C=\ddot{S}:]^-$ (N=C 1.17, C=S 1.65) ⇄ $[:N\equiv C-\ddot{S}:]^-$
$Hg(SCN)_2$↓
$M_2[Hg(:SCN)_4]$; $[Pt(:SCN)_2(NH_3)_2]$, тио-
$M_2[Co(:NCS)_4]$, изотиоцианат
(Ba, N, H_2O, S, C)

MCN —S; K_2S_n→ Роданиды

←M—
—Br_2 (CS_2, −AgBr)→

$(SCN)_2$, диродан, крист., бц., т. пл. −2, уст. < 0°, хор. р. в H_2O, ⟶ HCN + HNCS + + H_2SO_4 (медл.); + KI ⇆ KNCS + I_2; + KNCS ⇆ $K[NCS]_3$; аналог $Г_2$; окисл. акт. Br_2 > $(SCN)_2$ > I_2
↓ 20° (быстро)
$(SCN)_n$, паратиоциан, красн. полимер
$(SCN)_2 \cdot 2$НГ; $\cdot H_2O$

1.5+
$K_2[C_4S_4]$, [29)] в анионе – квадрат $[C_4]$, C—C 1.45, C—S 1.68

3+
$K_2[O_2C$—$CS_2]$ [29)]

H_2CS_3, тритиоугольная к., масло, р. в H_2O, т. пл. −27, $K_1 = 10^{-3}$, $K_2 = 10^{-8}$, р. S, мол. – аналог. H_2CO_3, C—S 1.69 – 1.77, $\mu = 2.13$; $\xrightarrow{>-27°} CS_2 + H_2S$ (медл.); уст. > H_2CO_3, в стр. – цепи мол., S···H ≈ 2.8 [9)]

↑ HCl (сп.)

CS_2 —M_2S (конц.)→ Тиокарбонаты

CS_2 —M_2S_n (эф)→ H_2CS_4

H_2CS_4, тиомононадугольная к., масло, красн., т. пл. −36, неуст., $K_1 = 10^{-4}$, $K_2 = 10^{-7}$

↑ H^+

Тиокарбонаты, $M_2^I[CS_3]$ [10)]
M = Na, K (· H_2O), NH_4, $[R_4N]$ (· 4 H_2O), крист., желт., гигр. (р-ры красн.), анион – тр-к, C—S 1.66, ∠SCS 118
$[Me_4N]_2C_2S_6 \cdot 0.5\,CS_2$, анион $[C_2S_6]^{2-}$ – из 2-х тр-ков под ∠87.1°, C—S 1.65 (конц.), 1.77 (мост.), S—S 2.03
$M_2[Ni(CS_3)_2]$, M = $[Ph_4As]$, $[Ni(NH_3)_6]$

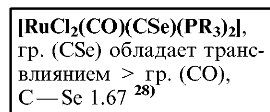
—S→ / ←M_2SO_3—

Пертиокарбонаты, M_2CS_4 [21)]
M = Na (разл. 90), K, $[Me_4N]$ (разл. 125), $[Ph_4As]$, крист., желт.; $\xrightarrow{t}$ M_2CS_3 + S; + O_2 + $H_2O \longrightarrow M_2S_2O_3$; анион $[S=SCS_2]^{2-}$ – не тетраэдр (!), S—S 2.03, C—S 1.66 – 1.74, C—SS 1.73, ∠SCS 110 – 124, ∠SSC 111
$[Ph_4As]_2[Ni(CS_4)_2]$

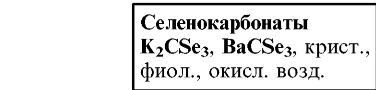
CH_2Cl_2 —Se (600°)→ CSe_2
CCl_4 —H_2Se (500°)→ CSe_2

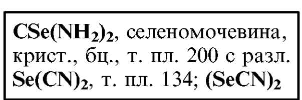
CSe_2, ж., желт., т. пл. −44, т. к. 125 с разл., полимеризуется при 20°, не горит; мол. – линейна, C—Se 1.70
$(CSe_2)_x$, черн., порошок
$[Ru(CSe_2)(CO)_2(PPh_3)_2]$ [22)]
(100°, (р-р в Diox))

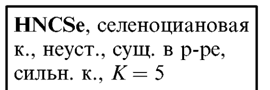
SCSe, ж., желт., т. пл. −85, т. к. 84
SCTe, ж., красн., −54, неуст., $\mu = 0.17$, мол. – линейна, C—Te 1.90

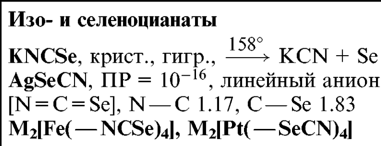

$[RuCl_2(CO)(CSe)(PR_3)_2]$, гр. (CSe) обладает трансвлиянием > гр. (CO), C—Se 1.67 [28)]

H_2CSe_3, селеноугольная к., $K_1 = 10^{-2}$, $K_2 = 10^{-7}$, оч. неуст., сущ. в р-ре


Селенокарбонаты
K_2CSe_3, $BaCSe_3$, крист., фиол., окисл. возд.


$CSe(NH_2)_2$, селеномочевина, крист., бц., т. пл. 200 с разл.
$Se(CN)_2$, т. пл. 134; **$(SeCN)_2$**


HNCSe, селеноциановая к., неуст., сущ. в р-ре, сильн. к., $K = 5$


Изо- и селеноцианаты
KNCSe, крист., гигр., $\xrightarrow{158°}$ KCN + Se
AgSeCN, ПР = 10^{-16}, линейный анион [N≡C=Se], N—C 1.17, C—Se 1.83
$M_2[Fe(—NCSe)_4]$, $M_2[Pt(—SeCN)_4]$

КРЕМНИЙ

4– * | 2– | 1– | 1+ | 2+ | 3+

Si^0 3s ↓↑ 3p ↓ ↓ 3d; Э.О. 1.8

$SiH\Gamma_3$ — H_2 ($Al\Gamma_3$) → силаны; Mg (эф.) → $(SiH)_n$

Силаны Si_nH_{2n+2}

г. или ж., бц., яды, с характерным запахом, воспл. на возд., уст. падает в гомолог. ряду, р. в орг. р-рителях, не р. в H_2O, гидрол. при pH > 7, стр. аналоги C_nH_{2n+2}, Si—H 1.48, Si—Si 2.32; ΔH SiH_4 = +33; сильн. восст., + $\Gamma_2 \rightarrow Si_nH_{2n+2-x}\Gamma_x$ (взр.)

	4–	3–	2.67–	2.5–	2.25–
	SiH_4 моно-	**Si_2H_6** ди-	**Si_3H_8** три-	**Si_4H_{10}** тетра-	**Si_8H_{18}** октасилан
d	0.68 (–185°)	0.68 (–25°)	0.743 (0°)	0.825 (0°)	
т. пл.	–185	–132	–117	–84	
т. к.	–112	–14	+53	+107	

$(SiH_2)_n$, полисилен, крист., кор., воспл. на возд., разл. 380

Si_5H_{10}, Si_6H_{12}, ж., бц., воспл. на возд., стр. аналоги циклопентана и -гексана, Si—Si 2.34, Si—H 1.48, ∠SiSiSi 110 [1)]

$LiAlH_4$ ← цикло-$Si_n\Gamma_{2n}$

$(SiH)_n$, силин, желт., аморфн. в-во

H_2 (t, p) ← SiO_2; $LiAlH_4$ ← $SiCl_4$; –H_2 (780°) → Si

HCl (–H_2) ↓; Na (–NaI) ↑; KH

$[SiH_3]X$, производные радикала "силила", бц., гигр. в-ва, воспл. на возд., X = Г, SH, CN, NCS, N_3, Me, PH_2, O/2, S/2, Se/2, CN_2/2, N/3, CH/3, P/3, As/3, Sb/3, тетраэдрические мол.

$K[SiH_3]$, крист., бц., стр. тип NaCl, разл. 200

	т. пл.	т. к.	d	Si—H	Si—Г
$(SiH_3)_2O$, дисилоксан ↑ H_2O	–144	–15 (разл. 600)	0.88 (–80°)	1.49	—
SiH_3F	—	–88	—	1.46	1.59
SiH_3Cl	–118	–30	1.15 (–113°)	1.48	2.05
SiH_3Br	–94	+2	1.53 (0°)	1.48	2.21
SiH_3I	– 57	45	2.03 (15°)	1.48	2.44
$[SiH_3][PH_2]$	—	13	—	—	—
$(SiH_3)_3N$	–106	52	—	—	—

$SiH_3\Gamma \xrightarrow{20^\circ} SiH_2\Gamma_2 + SiH_4$;
∠HSiH 110, ∠HSiГ 108, ∠SiOSi 144, ∠SiNSi 120
(ср. ∠MeOMe 112, ∠MeNMe 108 в MeO_2 и Me_3N)

H_2O (–H_2 – $SiO_2 \cdot nH_2O$ – M_2SiO_3)

$(Si_nH_{2n+1})_2O$, силоксаны, г. или ж., бц., быстро разл. щ., медл. –H_2O, стр. аналоги простых эфиров

$SiCl_4$ — Na; Zn → Si

Mg; Al; CaC_2; C; O_2 (> 1000°); M_2O_n (силикотермия)

Si, монокрист., серые или порошок, бур. ("аморфный Si"), $d = 2.3$, т. пл. 1415, т. к. ~3250, кислотоупорен, р. в щ., $E_0\ SiO_4^{4-}/Si_{тв}$ = –1.86, полупроводник (< 150°) (d и электропроводность возрастают при т. пл.), стр. тип алмаза, $a = 5.42$, Si—Si 2.35.
Si высокой чистоты, порошок бел.; + $H_2O \longrightarrow H_2\uparrow$

↓ $2 \cdot 10^{10}$ Па

Si мет., стр. аналог "бел." Sn, $d = 2.55$, Si—Si 2.30 и 2.39 в искаж. тетраэдре
Si-гексаг., $a = 4.04$, $c = 6.60$, стр. тип вюртцита [4)]

AlH_3 ← SiF_4

M; M_2O; Cl_2, $SbCl_3$($CaCl_2$); HCl + EtOH (–H_2)

$(H_6Si_6O_3)_n$ силоксены, крист., бц.,

(структурная формула: H–Si(–O–)Si–H, H—Si, Si—H, O–Si—Si–O, H, H)

сильн. восст.; + O_2 ⟶ люминесцирует, разл. H_2O (t);
+ $Br_2 \longrightarrow H_3Si_6O_3Br_3$;
+ HBr ⟶ $H_5Si_6O_3Br$ (стр. аналог цеолитов);
+ $I_2 \longrightarrow H_5Si_6O_3I$

H_2O (–H_2) → **$H_6Si_6O_6$**, крист., фиол.

	т. пл.	т. к.	d
SiH_2F_2	–122	–78	—
SiH_2Cl_2	–122	8	1.42 (–122°)
SiH_2Br_2	–70	66	2.17 (0°)
SiH_2I_2	–1	150	2.73 (20°)

г. или ж., бц., мол. – тетраэдр, Si—H 1.47, Si—Г 1.56 (F), 2.02 (Cl), ∠HSiH 112 (F), 114 (Cl), ∠ГSiГ 108 (F), 110 (Cl)

HГ (–H_2)

	т. пл.	т. к.	ΔH	Si—H	Si—Г
$SiHF_3$, г., бц.	–110	–80	–1184	1.45	1.56
$SiHCl_3$, ж., бц., силикохлороформ	–126	33	–519	1.46	2.02
$SiHBr_3$, ж., бц.	–60	112	–327	1.49	2.16
$SiHI_3$, ж., красн.	+8	220	–	–	–

мол. – тетраэдр, ∠HSiF 111, ∠FSiF 108

H_2O(–HCl)

$(H_2Si_2O_3)_n$, полисилоксаны, крист., бел., светочувствительны;
$\xrightarrow{500^\circ} H_2 + Si_2O_3$ (?)
$H_{10}Si_{10}O_{15}$, в стр. – 10-членные циклы [14)]

Si; C (1300°)

$(SiO)_n$, порошок, кор., уст. в г. > 1000°, ΔH = 769, медл. окисляется;
$\xrightarrow{t}$ Si + SiO_2 (при медл. возг.); + H_2O + MOH ⟶ M_2SiO_3 + H_2

$(SiOOH)_n$↓, кремнещавелевая к., порошок, бел., взр. при трении, + NaOH ⟶ H_2 + Na_2SiO_3

H_2O

LiDipy ← $SiCl_4$ → **$Si(Dipy)_3$**, крист., черн.

$SiCl_4$: Mg (эф.); Si

Силициды

	Солеобразные, воспл. на возд., сильн. восст.			
	M_2Si, M = Mg, Ca,	**MSi**, M = Ca – Ba,	**MSi**, M = Na – Cs,	**MSi_2**, M = Ca – Ba,
Положение ат. Si	изолированные ат., стр. тип *анти*-CaF_2	гофрированные слои Si_∞	тетраэдры $[Si_4]^{4-}$ (см. Табл. "Щел. металлы")	слои Si_∞

Металлоподобные, кислотоупорны, р. в щ., термостойки (но т.пл. ниже, чем M), не оч. тв. (в отличие от боридов и карбидов), парамагн.; **MSi_2**, M = La, Cr, Mn, Fe, – полупроводники

	V_2Si	**$FeSi_2$, U_3Si_2**	**Mn_5Si_3, Fe_5Si_3**	**MSi_2**, M = Cr, Mo, Ti	**$ThSi_2$**	**MSi**, M = Ti, Zr, Mn, Fe
Положение ат. Si	изолирован. ат. Si	гр. $[Si_2]$	цепи Si_∞	слои Si_∞	трехмерная сетка Si_∞	

"Ферросилиций" содержит 9 – 15, 43 – 50 или 72 – 95 % Si (низко-, средне-, высококремнистый)

C (t, –CO↑) ← SiO_2 + FeO; M_2O_n (–CO_2)

Si: C(2000°); 2200°; P (700°)

$(Si\Gamma)_n$, Г = Cl – I, не р. в орг. р-рителях, разл. H_2O, стр. тип. BN

1.8+ **$Si_{10}Cl_{18}$**, масло вязкое

(структурная формула $Si_{10}Cl_{18}$: Cl_2Si, $SiCl_2$, $SiCl_2$, SiCl, SiCl, $SiCl_2$, Cl_2Si, $SiCl_2$, $SiCl_2$, $SiCl_2$)

SiF_2, уст. в г. фазе, ΔH = –582, μ = 1.23
$(SiF_2)_n$, каучукоподобная масса, разл. 300
$(SiCl_2)_n$, n = 5, 6, циклы
$(SiBr_2)_{16}$, · **Py**
$(SiI_2)_n$
$(Si\Gamma_2)_n \rightleftarrows Si + Si\Gamma_4$;
+ $H_2O \longrightarrow [Si(OH)_2]_n$;
в г. – мономеры,
Si—Г 1.59 (F), 2.08 (Cl), 2.25 (Br),
∠ГSiГ 101 – 103 [5)]

HCl ← Si_6Ph_{12}

$Si_n\Gamma_{2n+2}$, ж. или крист., бц., стр. аналоги алканов, Si—Si 2.34, Si—F 1.54, ∠SiSiF 111 [2)]; + $H_2O \longrightarrow SiO_2 \cdot nH_2O$ + HГ + H_2

2.08+	2.33+ / 2.2+	2.5+ [6)]	2.67+ / 2.4+		т. пл.	т. к.
	Si_6Cl_{14} т. пл. 318	**Si_4F_{10}** т. пл. 67, т. к. 85	**Si_3F_8** т. пл. –1, т. к. 42	**Si_2F_6**	–19	возг.
$Si_{25}Cl_{52}$	**$Si_{10}Cl_{22}$**	***n*-$Si_4\Gamma_{10}$**	**Si_5Br_{12}**	**Si_2Cl_6**	3	147
		***n*-$Si_5\Gamma_{12}$**		**Si_2Br_6**	90	265
ж., вязкие		Г = Br, I		**Si_2I_6**	неуст.	

самовоспламеняются на воздухе

NH_3 (ж.)

$Si_2(NH)_3$
↓ 500°
SiN, бел., аморфн. в-во

SiC, карборунд, крист., бц., разл. 2830, стр. тип алмаза, полупроводник (< 1000°), оч. тв., р. только в (HF + HNO_3);
+ NaOH + $O_2 \xrightarrow{t} Na_2CO_3 + Na_2SiO_3$;
+ $H_2O \xrightarrow{1300^\circ} SiO_2 + CH_4$; + $Cl_2 \xrightarrow{>600^\circ} SiCl_4$ + C

$[SiH_3][PH_2]$ — 450° (–H_2)

Si_2P, крист., син.
↓ 600° (–Si)
SiP, иглы, желто-кор.
SiAs; $SiAs_2$

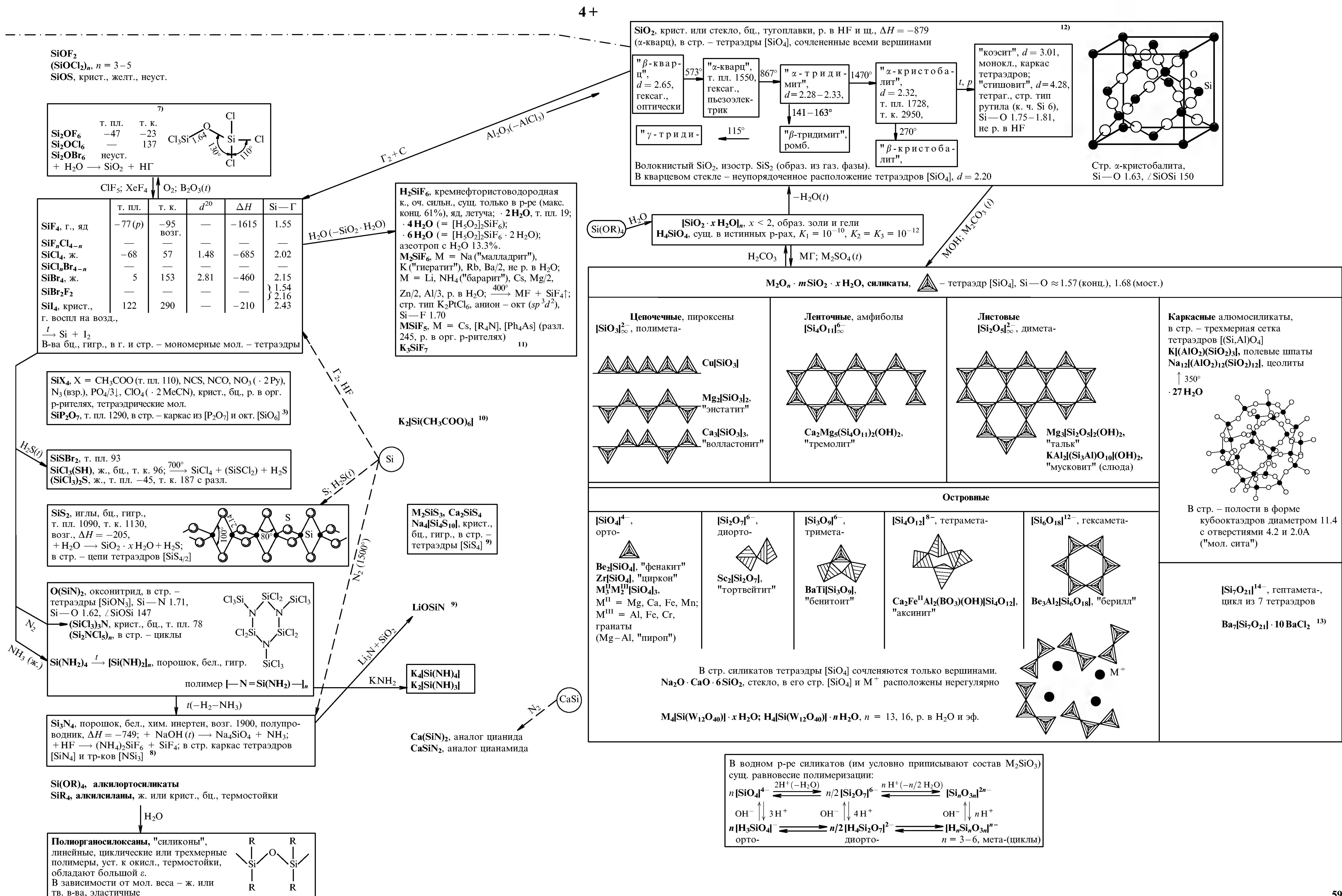
Si (850°)

$(SiS)_n$, иглы, желт.

$Ca(SiN)_2$, аналог цианида

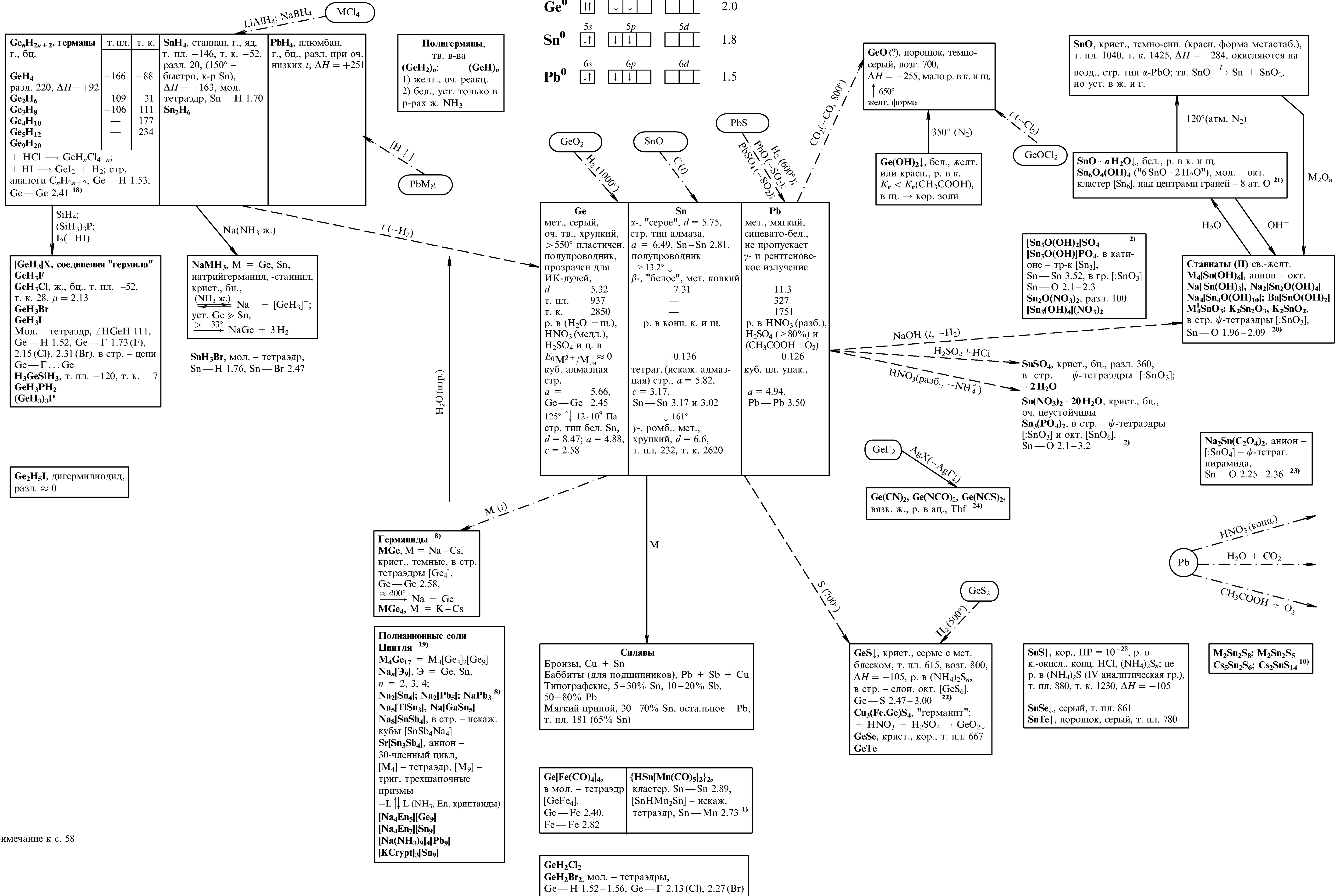
$LiSiЭ_3$, Э = N, P, As

* Несмотря на то, что значение Э.О. Si и ряда других неметаллических элементов – Ge (1.8), Sb (1.9), B и As (2.0), P и Te (2.1) меньше или равны Э.О. водорода (2.1), ст. их окисл. в гидридах принимаются за отрицательную величину. В пользу такого рассмотрения свидетельствует, в частности, их синтез при гидролизе соответствующих $M_nЭ_m$. Этот подход позволяет рассматривать $ЭH_n$ перечисленных элементов в одном ряду с гидридами C, N, S и др. типичных неметаллов.



SiOF2
(SiOCl2)n, n = 3–5
SiOS, крист., желт., неуст.
т. пл. т. к.
Si2OF6 −47 −23
Si2OCl6 — 137
Si2OBr6 неуст.
+ H2O ⟶ SiO2 + НГ
Cl3Si 1.64 O Si Cl Cl Cl 130° 110°
ClF5; XeF4
O2; B2O3(t)
т. пл. | т. к. | d20 | ΔH | Si—Г
SiF4, г., яд | −77(p) | −95 возг. | — | −1615 | 1.55
SiFnCl4−n | — | — | — | — | —
SiCl4, ж. | −68 | 57 | 1.48 | −685 | 2.02
SiClnBr4−n | — | — | — | — | —
SiBr4, ж. | 5 | 153 | 2.81 | −460 | 2.15
SiBr2F2 | — | — | — | — | 1.54 2.16
SiI4, крист., | 122 | 290 | — | −210 | 2.43
г. воспл на возд.,
t ⟶ Si + I2
В-ва бц., гигр., в г. и стр. – мономерные мол. – тетраэдры
Г2 + С
Al2O3(−AlCl3)
H2O (−SiO2 · H2O)
H2SiF6, кремнефтористоводородная к., оч. сильн., сущ. только в р-ре (макс. конц. 61%), яд, летуча; · 2H2O, т. пл. 19; · 4H2O (= [H5O2]2SiF6); · 6H2O (= [H5O2]2SiF6 · 2H2O); азеотроп с H2O 13.3%.
M2SiF6, M = Na ("малладрит"), K ("гиератит"), Rb, Ba/2, не р. в H2O; M = Li, NH4 ("бараррит"), Cs, Mg/2, Zn/2, Al/3, р. в H2O; 400° ⟶ MF + SiF4↑; стр. тип K2PtCl6, анион – окт (sp3d2), Si—F 1.70
MSiF5, M = Cs, [R4N], [Ph4As] (разл. 245, р. в орг. р-рителях) 11)
K3SiF7
SiX4, X = CH3COO (т. пл. 110), NCS, NCO, NO3 (· 2Py), N3 (взр.), PO4/3↓, ClO4 (· 2MeCN), крист., бц., р. в орг. р-рителях, тетраэдрические мол.
SiP2O7, т. пл. 1290, в стр. – каркас из [P2O7] и окт. [SiO6] 3)
Г2, HF
K2[Si(CH3COO)6] 10)
Si
H2S(t)
SiSBr2, т. пл. 93
SiCl3(SH), ж., бц., т. к. 96; 700° ⟶ SiCl4 + (SiCl2) + H2S
(SiCl3)2S, ж., т. пл. −45, т. к. 187 с разл.
S; H2S(t)
SiS2, иглы, бц., гигр., т. пл. 1090, т. к. 1130, возг., ΔH = −205, + H2O ⟶ SiO2 · x H2O + H2S; в стр. – цепи тетраэдров [SiS4/2]
2.14 100° 80° S Si
M2SiS3, Ca2SiS4
Na4[Si4S10], крист., бц., гигр., в стр. – тетраэдры [SiS4] 9)
N2 (1500°)
O(SiN)2, оксонитрид, в стр. – тетраэдры [SiON3], Si—N 1.71, Si—O 1.62, ∠SiOSi 147
(SiCl3)3N, крист., бц., т. пл. 78
(Si2NCl5)n, в стр. – циклы
Cl3Si SiCl2 SiCl3 N N Cl2Si SiCl2 N SiCl3
N2
NH3 (ж.)
Si(NH2)4 t ⟶ [Si(NH2)2]n, порошок, бел., гигр.
полимер [—N=Si(NH2)—]n
LiOSiN 9)
Li3N + SiO2
KNH2
K4[Si(NH)4]
K2[Si(NH)3]
t(−H2−NH3)
Si3N4, порошок, бел., хим. инертен, возг. 1900, полупроводник, ΔH = −749; + NaOH (t) ⟶ Na4SiO4 + NH3; + HF ⟶ (NH4)2SiF6 + SiF4; в стр. каркас тетраэдров [SiN4] и тр-ков [NSi3] 8)
CaSi
N2
Ca(SiN)2, аналог цианида
CaSiN2, аналог цианамида
Si(OR)4, алкилортосиликаты
SiR4, алкилсиланы, ж. или крист., бц., термостойки
H2O
Полиорганосилоксаны, "силиконы", линейные, циклические или трехмерные полимеры, уст. к окисл., термостойки, обладают большой ε. В зависимости от мол. веса – ж. или тв. в-ва, эластичные
R R Si O Si R R
SiO2, крист. или стекло, бц., тугоплавки, р. в HF и щ., ΔH = −879 (α-кварц), в стр. – тетраэдры [SiO4], сочлененные всеми вершинами 12)
"β-кварц", d = 2.65, гексаг., оптически
573°
"α-кварц", т. пл. 1550, гексаг., пьезоэлектрик
867°
"α-тридимит", d = 2.28–2.33,
1470°
"α-кристобалит", d = 2.32, т. пл. 1728, т. к. 2950,
t, p
"коэсит", d = 3.01, моноклн., каркас тетраэдров; "стишовит", d = 4.28, тетраг., стр. тип рутила (к. ч. Si 6), Si—O 1.75–1.81, не р. в HF
141–163°
"γ-триди-
115°
"β-тридимит", ромб.
270°
"β-кристобалит",
O Si
Волокнистый SiO2, изостр. SiS2 (образ. из газ. фазы).
В кварцевом стекле – неупорядоченное расположение тетраэдров [SiO4], d = 2.20
Стр. α-кристобалита, Si—O 1.63, ∠SiOSi 150
−H2O(t)
Si(OR)4
H2O
[SiO2 · x H2O]n, x < 2, образ. золи и гели
H4SiO4, сущ. в истинных р-рах, K1 = 10−10, K2 = K3 = 10−12
H2CO3
MГ; M2SO4 (t)
MOH; M2CO3 (t)
M2On · m SiO2 · x H2O, силикаты, – тетраэдр [SiO4], Si—O ≈ 1.57 (конц.), 1.68 (мост.)
Цепочечные, пироксены [SiO3]2−∞, полимета-
Cu[SiO3]
Mg2[SiO3]2, "энстатит"
Ca3[SiO3]3, "волластонит"
Ленточные, амфиболы [Si4O11]6−∞
Ca2Mg5(Si4O11)2(OH)2, "тремолит"
Листовые [Si2O5]2−∞, димета-
Mg3[Si2O5]2(OH)2, "тальк"
KAl2[(Si3Al)O10](OH)2, "мусковит" (слюда)
Каркасные алюмосиликаты, в стр. – трехмерная сетка тетраэдров [(Si,Al)O4]
K[(AlO2)(SiO2)3], полевые шпаты
Na12[(AlO2)12(SiO2)12], цеолиты
350°
· 27 H2O
В стр. – полости в форме кубооктаэдров диаметром 11.4 с отверстиями 4.2 и 2.0A ("мол. сита")
Островные
[SiO4]4−, орто-
Be2[SiO4], "фенакит"
Zr[SiO4], "циркон"
MII3MIII2[SiO4]3, MII = Mg, Ca, Fe, Mn; MIII = Al, Fe, Cr, гранаты (Mg–Al, "пироп")
[Si2O7]6−, диорто-
Sc2[Si2O7], "тортвейтит"
[Si3O9]6−, тримета-
BaTi[Si3O9], "бенитоит"
[Si4O12]8−, тетрамета-
Ca2FeIIAl2(BO3)(OH)[Si4O12], "аксинит"
[Si6O18]12−, гексамета-
Be3Al2[Si6O18], "берилл"
[Si7O21]14−, гептамета-, цикл из 7 тетраэдров
Ba7[Si7O21] · 10 BaCl2 13)
В стр. силикатов тетраэдры [SiO4] сочленяются только вершинами.
Na2O · CaO · 6 SiO2, стекло, в его стр. [SiO4] и M+ расположены нерегулярно
M+
M4[Si(W12O40)] · x H2O; H4[Si(W12O40)] · n H2O, n = 13, 16, р. в H2O и эф.
В водном р-ре силикатов (им условно приписывают состав M2SiO3) сущ. равновесие полимеризации:
n [SiO4]4− 2H+ (−H2O) ⇌ n/2 [Si2O7]6− n H+ (−n/2 H2O) ⇌ [SinO3n]2n−
OH− 3H+ OH− 4H+ OH− nH+
n [H3SiO4]− ⇌ n/2 [H4Si2O7]2− ⇌ [HnSinO3n]n−
орто- диорто- n = 3–6, мета-(циклы)

ГЕРМАНИЙ, ОЛОВО, СВИНЕЦ



* См. примечание к с. 58

Pb — O_2 (t) → ; ← C; PbS ($-SO_2$)

Pb O

PbO, α-, красн., "глет", $\xrightarrow{489°}$ β-, желт., "массикот", тетраг., в стр. – слои тетраг. пирамид [:PbO_4], Pb — O 2.30, d = 9.36; ромб., т. пл. 886, т. к. 1580, d = 9.66; ΔH = –217, р. в H_2O в 2 р. < "глета"

O_2 (500°) → ; ← > 550°

PbO_2 — 400° ($-O_2$)

Pb_3O_4 = $Pb_2^{II}Pb^{IV}O_4$, крист., красн., сурик, "минимум", разл. 500, в стр. – цепи ψ-тетраэдров [:$Pb^{II}O_3$] и окт. [$Pb^{IV}O_6$]; + HNO_3 ⟶ 2 $PbNO_3)_2$ + + PbO_2↓

pH ~ 13; pH ~ 9; $-H_2O$

PbO · x H_2O↓, бел., р. в к. и щ., $K_{к_1} = 10^{-12}$, $K_{осн._1} = 10^{-3}$, $K_{осн._2} = 10^{-8}$

↓ NaOH (t, p)

$Pb_6O_4(OH)_4$, изостр. Sn-производному [21]

$Pb_{13}O_7(OH)_{12}$, крист. [26]

M_2O_n (t)

MOH (разб.)

Плюмбаты (II) [25]
$Na_2[Pb(OH)_4]$
Ba_2PbO_4; **$M_4[PbO_3]$**
$M_4[Pb_2O_4]$; **$M_2Pb_2O_3$**, в анионах – ψ-тетраэдр [:PbO_3], Pb — O 2.1–2.2

Плюмбаты (II, IV) [32]
$KPbO_2$, **$Rb_2Pb_4O_7$**
$M_7Pb_2O_7$, в стр. Pb^{II} – окт. или [:PbO_3], Pb^{IV} – тетраэдр, Pb — O 2.1–2.7

$Pb(ClO_4)_2$ · 3 H_2O, разл. 100
$[Pb_4(OH)_4](ClO_4)_4$ · 2 H_2O, в катионе – тетраэдр [Pb_4], Pb — Pb 3.81, Pb — OH 2.41 [5]
$Pb_6O(OH)_6(ClO_4)_4$ · H_2O
$Pb(ClO_2)_2$, взр. 126
$Pb(ClO_3)_2$ · H_2O, разл. 110, оч. хор. р. в H_2O
$Pb(BrO_3)_2$ · H_2O, разл. 180
$Pb(IO_3)_2$↓, разл. 300; **$PbHIO_5$**↓, разл. 130, · **H_2O**
$PbSO_4$↓, крист., бц., т. пл. 1170, ПР = 10^{-8}, $K_{дис} = 10^{-4}$, р. в конц. к., CH_3COOM; "англезит", к. ч. Pb 12 (Pb — O 2.63–3.25);
· **PbO**, ("ланаркит"); · **4 PbO**, в стр. – слои тетраэдров с общ. ребрами и вершинами, Pb — O 2.19–2.4 [5]
$Pb(HSO_4)_2$ · H_2O↓; **$PbSO_3$**↓; **PbS_2O_8 · 3 H_2O**, хор. р. в H_2O; **PbS_2O_6 · 4 H_2O**, хор. р. в H_2O
$PbCrO_4$↓, оранж., т. пл. 844, ПР = 10^{-14}, "хромовая желтая", р. в конц. HNO_3 и щ.
$Pb_2Cr_2O_7$, красн.; + H_2O ⟶ $PbCrO_4$↓
$Pb(NO_3)_2$, разл. 470, не р. в конц. HNO_3;
· **H_2O**, к. ч. Pb 9 и 10, Pb — O 2.5–3.2
$Pb(OH)_n(NO_3)_{2-n}$, n = 1, 1.45, 1.5, 1.7 [28]
$Pb_3(PO_4)_2$↓, т. пл. 1014; **$Pb_5(PO_4)_3Cl$**, "пироформит"
$Pb_2P_2O_7$; · **H_2O**↓
$PbHAsO_4$↓; **$PbH_4(AsO_4)_2$**↓, разл. 140
$Pb_5(AsO_4)_3Cl$, "мимегезит"
$Pb(HCO_3)_2$, хор. р. в H_2O
$PbCO_3$↓, "белая свинцовая руда" ("церуссит"), разл. 300, к. ч. Pb 9, Pb — O 2.62–2.77 [11]
$Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$↓, "гидроцеруссит" ("свинцовые белила")
$Pb(CH_3COO)_2$, т. пл. 280, $\xleftarrow{75°}$ · **3 H_2O** ("свинцовый сахар");
· **10 H_2O**, т. пл. 22
$PbSiO_3$, "аламозит"; **Pb_2SiO_4**, в стр. – ψ-окт. [:PbO_5], Pb — O 2.15–2.66 [5]
$Pb_3Si_2O_7$, "барисилит" (содержит Ba)
$PbZn[SiO_4]$, "ларсенит"

Pb — H_2SO_4 (конц.) → **$H_2[Pb(SO_4)_2]$**; H_2O ←
$M_2[Pb(SO_4)_2]$, M = K ("пальмерит")

H_2O_2; O_2 (t)

$K_2[Pb(NO_3)(NO_2)_3]$ · H_2O, [30] крист., оранж., к. ч. Pb 9 (8O + 1N), Pb — O 2.5–2.8, Pb — N 2.92
$K[Pb_4(PO_4)_3]$, в стр. – [:PbO_6] и [PbO_9], Pb — O 2.4 и 2.7

$Na[Pb(CH_3COO)_3]$ · 3 H_2O

$Pb(CN)_2$↓, р. в KCN

$M_2[Pb(SCN)_4]$, гидрол.

PbS↓, черн., т. пл. 1120, т. к. 1281, ΔH = –92, ПР = 10^{-29}, р. в разб. HNO_3, не р. в $(NH_4)_2S_n$ (в отл. от GeS и SnS) и в щ. (в отл. от PbX_2↓), "свинцовый блеск" ("галенит"), стр. тип NaCl, полупроводник
$Pb[S_2]$, разл. ~20; + HCl ⟶ H_2S_2

PbSe, т. пл. 1065 } полупроводники
PbTe, т. пл. 924 }
$PbЭ_2S_4$, Э = As ("сарторит"), Sb ("цинкенит"), Bi ("галеновисмутит"); **$Pb(N_3)_2$**↓, взр. 350

Pb_2O_3 (?) = $Pb^{II}[Pb^{IV}O_3]$, крист., оранж., разл. 360; + HNO_3 (разб.) ↓ $Pb(NO_3)_2$ + PbO_2↓

↑ $-H_2O$

Pb_2O_3 · 3 H_2O↓

↑ OH^- — Pb^{II} + Pb^{IV}

2.3 +
$Sn_7(OH)_{12}(SO_4)_2$ [33]

$Sn_2(CH_3COO)_6$, разл. 300

Sn_2S_3, в стр – цепи окт. [SnS_6], Sn(IV) — S 2.50–2.61, Sn(II) — S 2.64–2.74

Ge — O_2 (t); HNO_3 → ; ← H_2 (1000°)

GeO_2, крист., бел., α-, гексаг., стр. тип α-кварца (к. ч. Ge 4), d = 4.70, т. пл. 1116, т. к. 1200, ΔH = –536–582 (разных форм), р. в H_2O 0.4%, хор р. в щ.; β-, тетраг., стр. тип рутила (к. ч. Ge 6), d = 6.24, т. пл. 1086, плохо р. в щ.; распл. $\xrightarrow{охл.}$ стекло

GeO_2 · x H_2O↓, бел., в H_2O, образ. истинные р-ры
H_2GeO_3, $K_{к_1} = 10^{-9}$, $K_{к_2} = 10^{-13}$

↓ MOH

Германаты (IV) [14]
$M_2[Ge(OH)_6]$, M = K, Fe/2 ("скоттит"), анион – окт. (Ge — O 1.88–1.92)
$Na_2[GeO_2(OH)_2]$ · 6 H_2O
M_4GeO_4; **$M_6Ge_2O_7$**
M_2GeO_3; **$Tl_8Ge_5O_{14}$**
$Li_2Ge_7O_{15}$, в стр. – изолированные и конденсированные тетраэдры, Ge — O 1.72–1.78
$K_2Ge_8O_{17}$
$H_4[Ge(Mo_{12}O_{40})]$ · n H_2O

(— GeOOH)$_2$, тв., бел., нелетучее в-во, стр. аналог щавелевой к.

↑ H_2O — Ge_2Cl_6

H_2O

$GeCl_4$ — SO_3 →

$Ge(SO_4)_2$
$GeCl_nCl_{4-n}$, n = 2, 3 [43]

$M_2[Ge(ClO_4)_6]$, M = Cs, ClO_2
$M[GeIO_6]$, в стр. – окт. [GeO_6] и [IO_6], Ge — O ~1.87 [28]
$K_2[Ge(C_2O_4)_3]$ · H_2O, анион – окт.
$K_2Ge(CH_3COO)_6$

$Ge(CH_3COO)_4$, т. пл. 156

Ge^{IV} — H_2S + H^+ →

$Ge(CN)_4$, бел., разл. 80 $\xrightarrow{MCN}$ **$M_2[Ge(CN)_6]$** (в р-ре)

$Ge(NCS)_4$
$Ge(NCO)_4$, т. пл. –8

$M_2[Ge(NCS)_6]$

GeS_2↓, крист., бел., ПР = 10^{-9}, р. в $(NH_4)_2S$, т. пл. 800, в стр. – сетка тетраэдров [GeS_4]

S^{2-} → ; ← H^+

M_2GeS_3 [31]
$M_2Ge_2S_5$, анион изостр. P_4O_{10}
$M_6Ge_2O_7$ · n H_2O, образ. из р-ров в ац.
$Cu_2^ICu^{II}[GeS_4]$, "германит"
Ag_8GeS_6, "аргиродит"
$Ag_8(Sn,Ge)S_6$, "канфильдит"
$M_6[Ge_2Se_7]$ · 9 H_2O, в тетраэдре Ge — S 2.11, 2.14

$GeSe_2$, т. пл. 707

Sn — O_2 (t) → ; ← C; H_2

HNO_3 (конц.)

SnO_2, крист., бц., т. пл. 1630, возг. 1800, ΔH = –577, "оловянный камень" ("касситерит"), медл. р. в H_2SO_4 (t), стр. тип рутила, Sn — O 2.05; $\xrightarrow{t,\ p}$ тип CaF_2 (к. ч. Sn 8)

β-SnO_2 · x H_2O↓ (x ⩽ 1), бел., не р. в к. и щ., пептизуется ими,
· **1.5 H_2O**; · **H_2O_2·H_2O** [29]
↑ $-H_2O$ (t, время, OH^-)
α-SnO_2 · x H_2O↓ (x = 1–2), гель, бел., р. в к. и щ., $K_к = 10^{-10}$ (ср. TiO_2 · n H_2O)

MOH (конц.)

NH_4OH; CO_2

Станнаты (IV) [17]
$M_2[Sn(OH)_6]$ = "**M_2SnO_3 · 3 H_2O**" (M = Na, "препаратная соль"), разл. 140
Li_8SnO_6, анион – окт., Sn — O 2.06
K_2SnO_3 $\xrightarrow{t}$ **$K_2Sn_3O_7$**
$M_4[SnO_4]$, анион – тетраэдр, Sn — O ≈1.95; **$CoSnO_3$**, стр. тип перовскита
$M_4[Sn(Mo_{12}O_{40})]$
$K_2Sn_2O_5$ · 2 H_2O_2 · H_2O

$Sn(SO_3F)_4$
$Sn(SO_4)_2$ · 2 H_2O, иглы, разл. 50, $K_{дис} = 10^{-3}$
$Sn(NO_3)_4$, иглы, т. пл. 91, возг., р. в CCl_4, гидрол., к. ч. Sn 8, (гр. NO_3 бидентатны)
$Sn(CH_3COO)_4$, т. пл. 253

$GeCl_4$ — N_2O_5; $ClNO_3$; $Br(NO_3)_3$

$SnCl_2(ClO_4)_2$ [43]

$Cs_2[Sn(ClO_4)_6]$
$Cs_2[Sn(NO_3)_6]$
$KSnOPO_4$ [28]
$K_2[Sn(CH_3COO)_6]$ [28]
$[R_4N][Sn(CH_3COO)_5]$, анион – пентаг. пирамида, Sn — O 2.02–2.21

Sn — S (Hg; NH_4Cl) →

SnS_2, чешуйки, желт., "сусальное золото"; $\xrightarrow{>500°}$ **Sn_2S_3** + S; ΔH = –167; стр. типа CdI_2,
· **2 H_2O**, кор., не р. в к., р. в щ., M_2S (V аналитическая группа); + HCl ⟶ $HSnCl_3$ + + H_2S + S↓

H_2S + H^+ ← Sn^{IV}

$SnSe_2$, крист., бел. или кор., т. пл. 650

$Sn(C_5H_5)_4$ [16]

S^{2-} → ; ← H^+

$Na_2[Sn(N_3)_6]$
$K_2[Sn(NH_2)_6]$

Sn^{2+} — $(NH_4)_2S_n$ →

Тиостаннаты
Na_4SnS_4 · 14 H_2O, крист., бц. или св.-желт., анион – тетраэдр, Sn — S 2.37 [9]
M_2SnS_3, M = Na (в стр. – цепь окт.), Sn — S 2.34–2.46 [13]
$Na_4Sn_3S_8$, в стр. – цепи искаж. тетраэдров (Sn — S 2.34 и 2.46) и триг. бипир. (2.4–2.6)
$Na_6Sn_2S_7$, анион – 2 тетраэдра с общ. вершиной [9]
Cu_2FeSnS_4, "оловянный колчедан" ("станнит")

$Pb(NO_3)_2$
$Pb(CH_3COO)_2$ — $CaCl(OCl)$ + H_2O →
Pb_3O_4 — HNO_3 →

PbO_2↓, порошок, черно-кор., разл. 300, d = 9.5, ΔH = –276, р. в конц. к. и щ.; + H_2SO_4 ⟶ O_2; воспл. S, P; "платтнерит", стр. тип рутила (TiO_2), Pb — O 2.14 [27]

↑ $-H_2O$

PbO_2 · x H_2O↓ (?)

MOH; M_2O; CaO (t); H_2O

Плюмбаты (IV) [15]
$M_2[Pb(OH)_6]$; **Li_8PbO_6**, анион – окт., Pb — O 2.18
$Na_6[PbO_5]$, анион – тетраг. пирамида
$K_2Pb_3O_7$, **M_2PbO_3**, в стр. – цепи тетраг. пирамид с общ. ребрами, Pb — O 2.18,
$M_4[PbO_4]$, анион – тетраэдр, Pb — O 2.08, крист., желт.
$Cu_6^{II}PbO_8$, "мердокит"

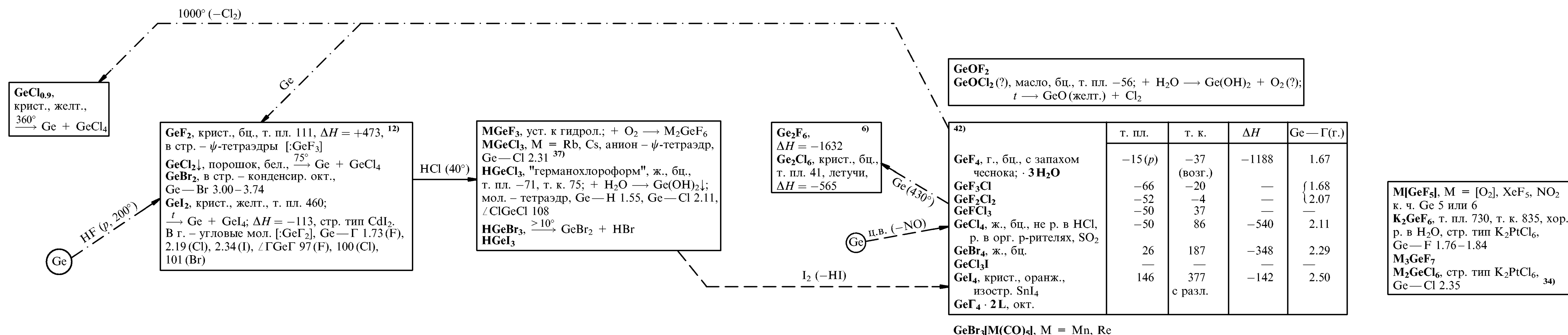
PbO — O_2 + M_2O (t) →

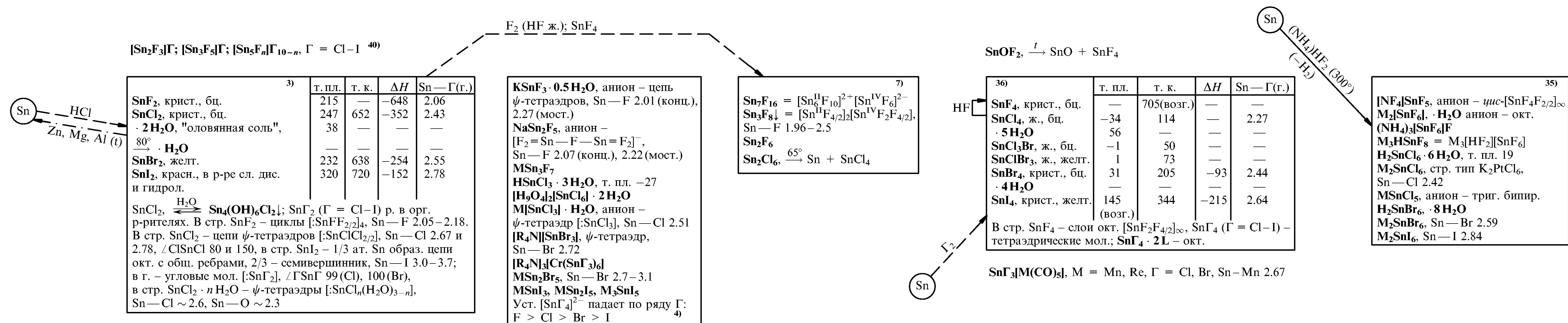
$Pb(OH)_2SO_4$
$Pb(SO_4)_2$, крист., желт., гидрол.

$Pb(CH_3COO)_4$, т. пл. 175

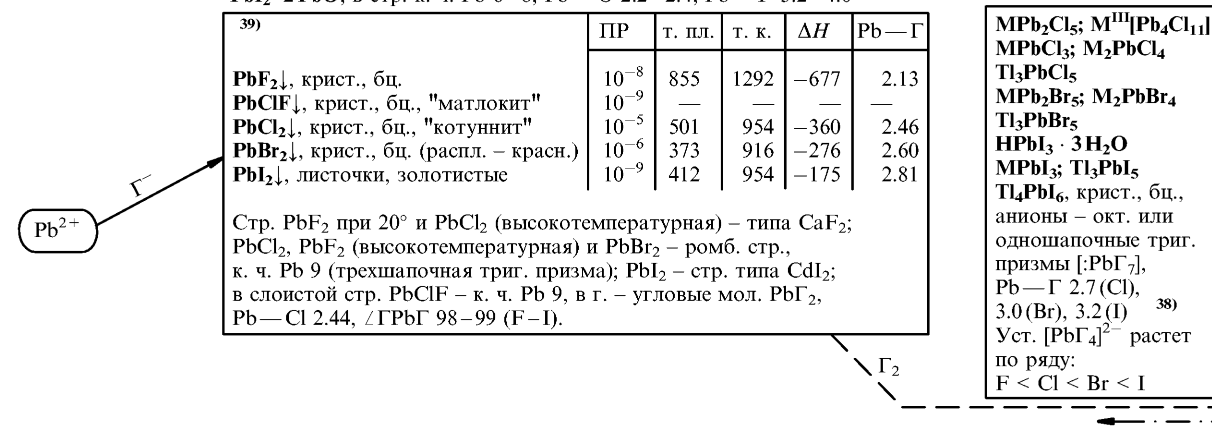
↑ CH_3COOH + Cl_2 — Pb_3O_4

$M[PbIO_6]$, изостр. Ge-аналогу
$K_2[Pb(SO_4)_3]$, крист., желт.; + H_2O ⟶ PbO_2
$K_2[Pb(CH_3COO)_6]$ [28]





n PbCl$_2$ · Pb(OH)$_2$↓, n = 1 "лауріонит", в стр. – квадратные антипризмы [PbO$_3$Cl$_5$]; 2 ("фидлерит"); 3 ("пенфильдит")
PbCl$_2$ · n PbO, n = 2 ("мендипид", т. пл. 693); 3 ("бликсит"); 6 ("лореттоит")
Pb$_3$O$_2$Br$_2$, в стр – цепи тетраэдров [PbO$_4$], к. ч. 6 5)
PbI$_2$ · 2 PbO, в стр. к. ч. Pb 6–8, Pb—O 2.2–2.4, Pb—I 3.2–4.0 5)



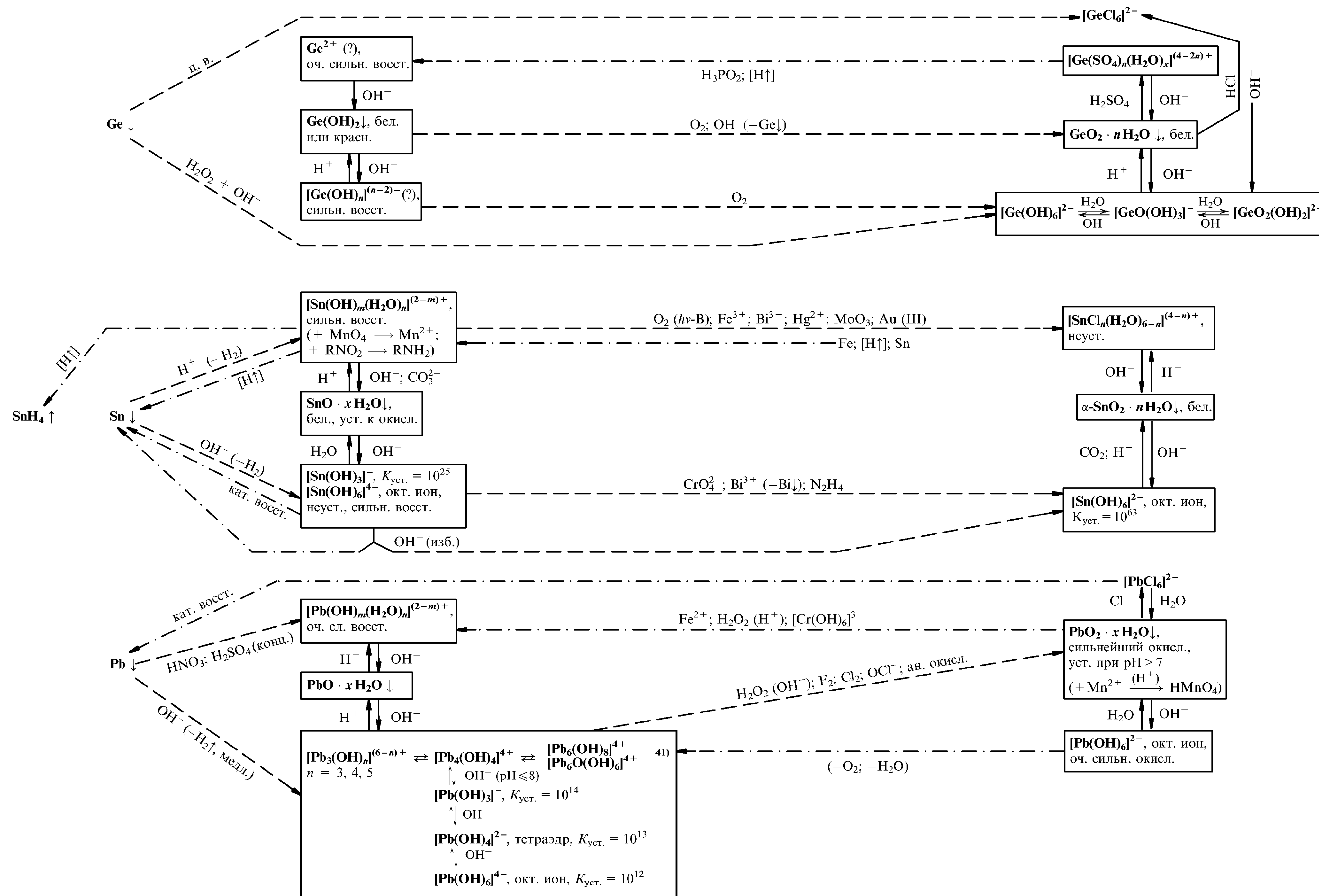
H$_2$O (−Г$_2$)

PbOCl$_2$, крист., фиолет.

PbF$_4$, иглы, бц., оч. гигр., т. пл. 600; ΔH = −941; в стр. – слои окт. 36)
PbCl$_4$, ж., желт., дымящая, т. пл. −15, взр. 105°, ΔH = −331, в мол. стр. – тетраэдры, Pb—Cl 2.43; + H$_2$O ⟶ PbГ$_2$↓ + Г$_2$

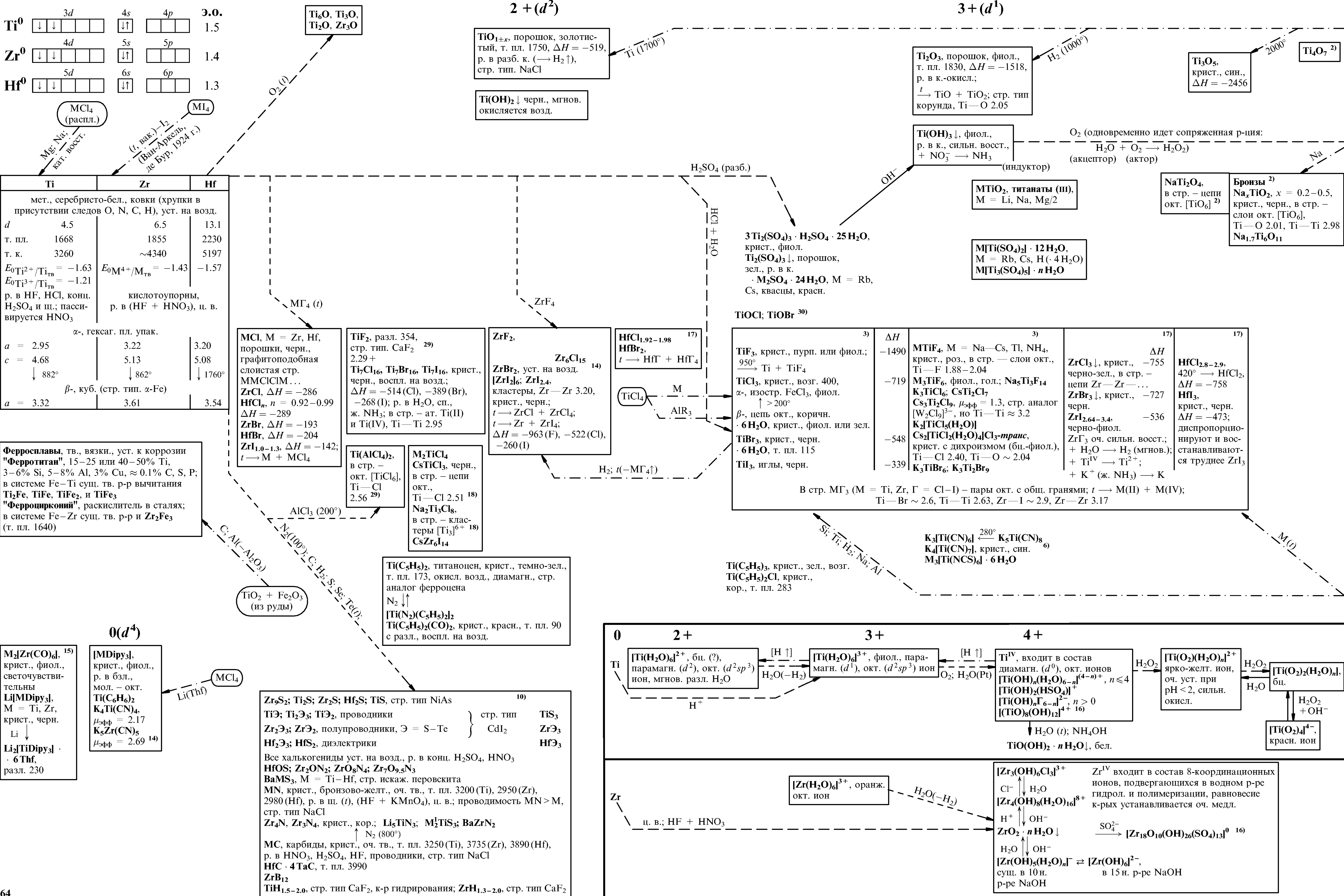
M$_3$[HPbF$_8$]; M$_2$PbF$_6$, окт. анион,
SrPbF$_6$ = Sr[PbF$_4$F$_{2/2}$]F
M$_2$PbCl$_6$, крист., желт., стр. тип K$_2$PtCl$_6$, Pb—Cl 2.50
↓ Br$_2$
M$_2$PbBr$_6$
M$_2$PbI$_6$

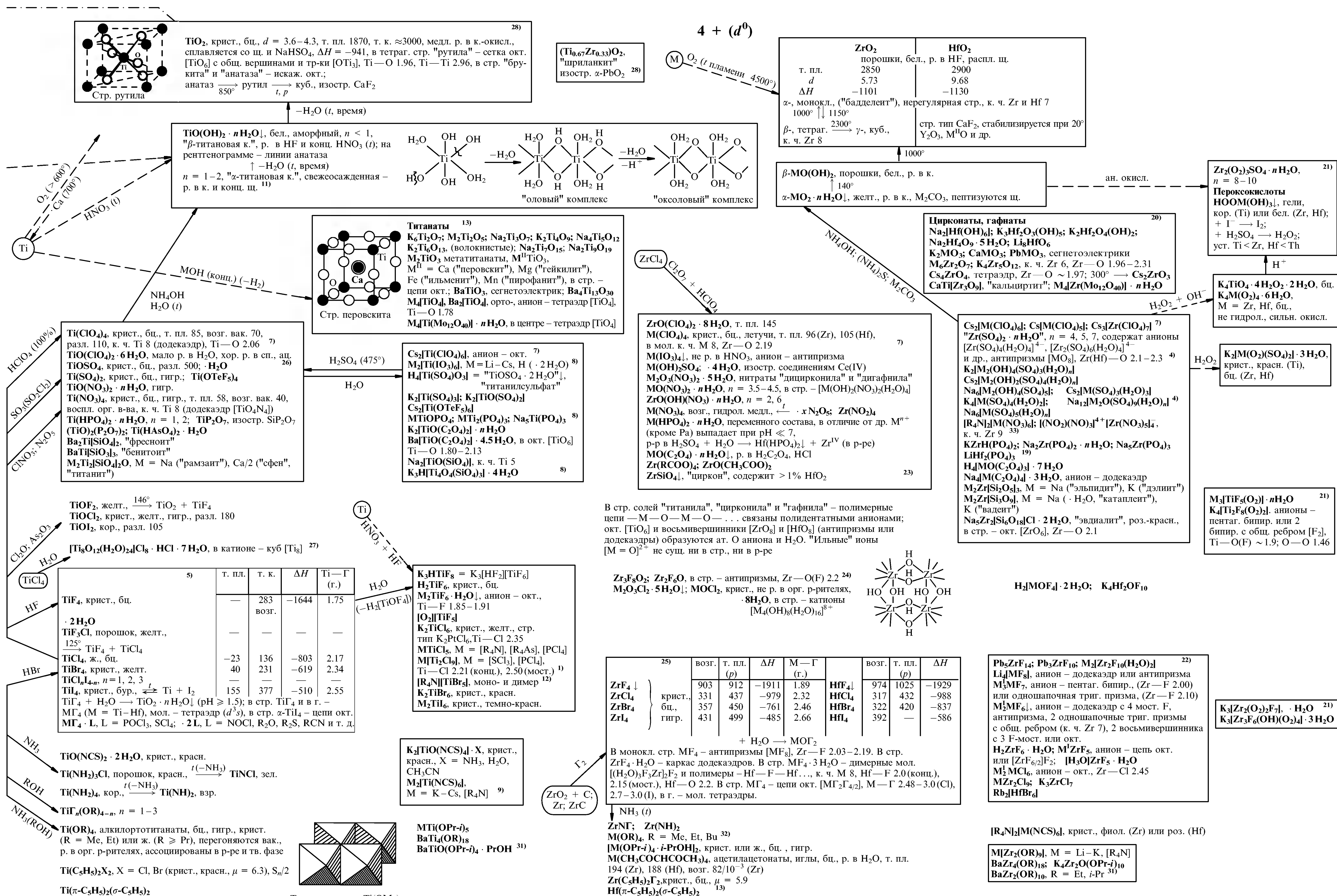
4− 0 2+ 4+



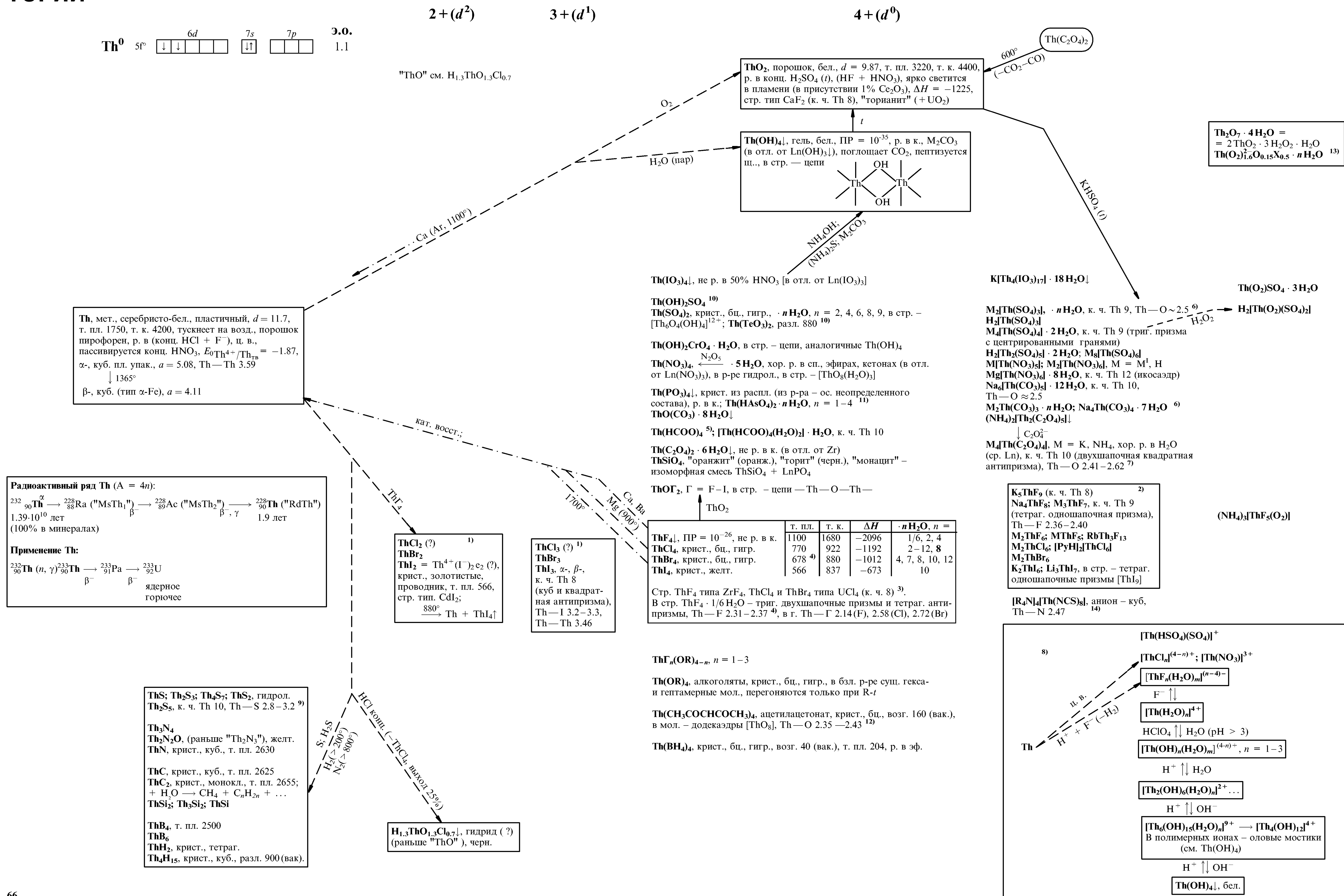
[GeCl6]2−
ц. в.
Ge2+ (?), оч. сильн. восст.
H3PO2; [H↑]
[Ge(SO4)n(H2O)x](4−2n)+
HCl
OH−
Ge ↓
OH−
H2SO4
Ge(OH)2↓, бел. или красн.
O2; OH−(−Ge↓)
GeO2 · n H2O ↓, бел.
H+
H2O2 + OH−
[Ge(OH)n](n−2)− (?), сильн. восст.
O2
[Ge(OH)6]2−
H2O
OH−
[GeO(OH)3]−
[GeO2(OH)2]2−
[Sn(OH)m(H2O)n](2−m)+, сильн. восст. (+ MnO4− ⟶ Mn2+; + RNO2 ⟶ RNH2)
O2 (hν-B); Fe3+; Bi3+; Hg2+; MoO3; Au (III)
Fe; [H↑]; Sn
[SnCln(H2O)6−n](4−n)+, неуст.
[H↑]
H+ (− H2)
SnH4 ↑
Sn ↓
OH−; CO32−
SnO · x H2O↓, бел., уст. к окисл.
α-SnO2 · n H2O↓, бел.
OH− (−H2)
кат. восст.
H2O
CO2; H+
[Sn(OH)3]−, Kуст. = 10^25
[Sn(OH)6]4−, окт. ион, неуст., сильн. восст.
CrO42−; Bi3+ (−Bi↓); N2H4
[Sn(OH)6]2−, окт. ион, Kуст. = 10^63
OH− (изб.)
[PbCl6]2−
кат. восст.
Cl−
[Pb(OH)m(H2O)n](2−m)+, оч. сл. восст.
Fe2+; H2O2 (H+); [Cr(OH)6]3−
HNO3; H2SO4(конц.)
Pb ↓
PbO2 · x H2O↓, сильнейший окисл., уст. при pH > 7 (+ Mn2+ (H+)⟶ HMnO4)
PbO · x H2O ↓
H2O2 (OH−); F2; Cl2; OCl−; ан. окисл.
OH− (−H2↑, медл.)
[Pb3(OH)n](6−n)+ ⇄ [Pb4(OH)4]4+ ⇄ [Pb6(OH)8]4+ [Pb6O(OH)6]4+ 41)
n = 3, 4, 5
OH− (pH ⩽ 8)
[Pb(OH)3]−, Kуст. = 10^14
[Pb(OH)4]2−, тетраэдр, Kуст. = 10^13
[Pb(OH)6]4−, окт. ион, Kуст. = 10^12
(−O2; −H2O)
[Pb(OH)6]2−, окт. ион, оч. сильн. окисл.

ТИТАН, ЦИРКОНИЙ, ГАФНИЙ




4 + (d0)
TiO2, крист., бц., d = 3.6–4.3, т. пл. 1870, т. к. ≈3000, медл. р. в к.-окисл., сплавляется со щ. и NaHSO4, ΔH = –941, в тетраг. стр. "рутила" – сетка окт. [TiO6] с общ. вершинами и тр-ки [OTi3], Ti—O 1.96, Ti—Ti 2.96, в стр. "брукита" и "анатаза" – искаж. окт.; анатаз —850°→ рутил —t, p→ куб., изостр. CaF2 28)
Стр. рутила
(Ti0.67Zr0.33)O2, "шриланкит" изостр. α-PbO2 28)
ZrO2 | HfO2
порошки, бел., р. в HF, распл. щ.
т. пл. 2850 | 2900
d 5.73 | 9.68
ΔH –1101 | –1130
α-, монокл., ("бадделеит"), нерегулярная стр., к. ч. Zr и Hf 7
1000° ↑↓ 1150°
β-, тетраг. —2300°→ γ-, куб., к. ч. Zr 8
стр. тип CaF2, стабилизируется при 20° Y2O3, MIIO и др.
M O2 (t пламени 4500°)
–H2O (t, время)
TiO(OH)2 · nH2O↓, бел., аморфный, n < 1, "β-титановая к.", р. в HF и конц. HNO3 (t); на рентгенограмме – линии анатаза
↑ –H2O (t, время)
n = 1–2, "α-титановая к.", свежеосажденная – р. в к. и конц. щ. 11)
"оловый" комплекс
"оксоловый" комплекс
–H2O
–H+
1000°
β-MO(OH)2, порошки, бел., р. в к.
↑ 140°
α-MO2 · nH2O↓, желт., р. в к., M2CO3, пептизуются щ.
ан. окисл.
Zr2(O2)3SO4 · nH2O, n = 8–10 21)
Пероксокислоты HOOM(OH)3↓, гели, кор. (Ti) или бел. (Zr, Hf); + I– → I2; + H2SO4 → H2O2; уст. Ti < Zr, Hf < Th
H+
O2 (> 600°)
Ca (700°)
HNO3 (t)
Ti
MOH (конц.) (–H2)
NH4OH
H2O (t)
Титанаты 13)
K6Ti2O7; M2Ti2O5; Na2Ti3O7; K2Ti4O9; Na4Ti5O12
K2Ti6O13, (волокнистые); Na2Ti7O15; Na2Ti9O19
M2TiO3 метатитанаты, MIITiO3, MII = Ca ("перовскит"), Mg ("гейкилит"), Fe ("ильменит"), Mn ("пирофанит"), в стр. – цепи окт.; BaTiO3, сегнетоэлектрик; Ba4Ti13O30
M4[TiO4], Ba2[TiO4], орто-, анион – тетраэдр [TiO4], Ti—O 1.78
M4[Ti(Mo12O40)] · nH2O, в центре – тетраэдр [TiO4]
Стр. перовскита
Цирконаты, гафнаты 20)
Na2[Hf(OH)6]; K3Hf2O3(OH)5; K2Hf2O4(OH)2;
Na2Hf4O9 · 5H2O; Li8HfO6
K2MO3; CaMO3; PbMO3, сегнетоэлектрики
M6Zr2O7; K4Zr5O12, к. ч. Zr 6, Zr—O 1.96–2.31
Cs4ZrO4, тетраэдр, Zr—O ∼1.97; 300° → Cs2ZrO3
CaTi[Zr3O9], "кальциртит"; M4[Zr(Mo12O40)] · nH2O
ZrCl4
Cl2O7 + HClO4
NH4OH; (NH4)2S; M2CO3
H2O2 + OH–
K4TiO4 · 4H2O2 · 2H2O, бц.
K4M(O2)4 · 6H2O, M = Zr, Hf, бц., не гидрол., сильн. окисл.
HClO4 (100%)
Ti(ClO4)4, крист., бц., т. пл. 85, возг. вак. 70, разл. 110, к. ч. Ti 8 (додекаэдр), Ti—O 2.06 7)
TiO(ClO4)2 · 6H2O, мало р. в H2O, хор. р. в сп., ац. 26)
TiOSO4, крист., бц., разл. 500; · H2O
Ti(SO4)2, крист., бц., гигр.; Ti(OTeF5)4
TiO(NO3)2 · nH2O, гигр.
Ti(NO3)4, крист., бц., гигр., т. пл. 58, возг. вак. 40, воспл. орг. в-ва, к. ч. Ti 8 (додекаэдр [TiO4N4])
Ti(HPO4)2 · nH2O, n = 1, 2; TiP2O7, изостр. SiP2O7
(TiO)2(P2O7)2; Ti(HAsO4)2 · H2O
Ba2Ti[SiO4]2, "фресноит"
BaTi[SiO3]3, "бенитоит"
M2Ti2[SiO4]2O, M = Na ("рамзаит"), Ca/2 ("сфен", "титанит")
SO3(SO2Cl2)
ClNO3; N2O5
H2SO4 (475°)
H2O
Cs2[Ti(ClO4)6], анион – окт. 7)
M2[Ti(IO3)6], M = Li–Cs, H (· 2H2O) 8)
H4[Ti(SO4)O3] = "TiOSO4 · 2H2O"↓, "титанилсульфат"
K2[Ti(SO4)3]; K2[TiO(SO4)2]
Cs2[Ti(OTeF5)6]
MTiOPO4; MTi2(PO4)3; Na5Ti(PO4)3 8)
K2[TiO(C2O4)2] · nH2O
Ba[TiO(C2O4)2] · 4.5H2O, в окт. [TiO6] Ti—O 1.80–2.13
Na2[TiO(SiO4)], к. ч. Ti 5
K3H[Ti4O4(SiO4)3] · 4H2O 8)
ZrO(ClO4)2 · 8H2O, т. пл. 145
M(ClO4)4, крист., бц., летучи, т. пл. 96 (Zr), 105 (Hf), в мол. к. ч. M 8, Zr—O 2.19 7)
M(IO3)4↓, не р. в HNO3, анион – антипризма
M(OH)2SO4; · 4H2O, изостр. соединениям Ce(IV)
M2O3(NO3)2 · 5H2O, нитраты "дициркония" и "дигафнила"
MO(NO3)2 · nH2O, n = 3.5–4.5, в стр. – [M(OH)2(NO3)2(H2O)4]
ZrO(OH)(NO3) · nH2O, n = 2, 6
M(NO3)4, возг., гидрол. медл., ←t– · xN2O5; Zr(NO2)4
M(HPO4)2 · nH2O, переменного состава, в отличие от др. Mn+ (кроме Pa) выпадает при pH ≪ 7, р-р в H2SO4 + H2O → Hf(HPO4)2↓ + ZrIV (в р-ре)
MO(C2O4) · nH2O↓, р. в H2C2O4, HCl
Zr(RCOO)4; ZrO(CH3COO)2
ZrSiO4↓, "циркон", содержит > 1% HfO2 23)
Cs2[M(ClO4)6]; Cs[M(ClO4)5]; Cs3[Zr(ClO4)7] 7)
"Zr(SO4)2 · nH2O", n = 4, 5, 7, содержат анионы [Zr(SO4)4(H2O)4]4–, [Zr2(SO4)6(H2O)4]4– и др., антипризмы [MO8], Zr(Hf)—O 2.1–2.3 4)
K2[M2(OH)4(SO4)3(H2O)n]
Cs2[M2(OH)2(SO4)4(H2O)n]
Na6[M2(OH)4(SO4)5]; Cs2[M(SO4)3(H2O)3]
K4[M(SO4)4(H2O)2]; Na12[M2O(SO4)9(H2O)n] 4)
Na6[M(SO4)5(H2O)n]
[R4N]2[M(NO3)6]; [(NO2)(NO)3]4+[Zr(NO3)5]4–, к. ч. Zr 9 33)
KZrH(PO4)2; Na2Zr(PO4)2 · nH2O; Na5Zr(PO4)3
LiHf2(PO4)3 19)
H4[MO(C2O4)3] · 7H2O
Na4[M(C2O4)4] · 3H2O, анион – додекаэдр
M2Zr[Si2O5]3, M = Na ("эльпидит"), K ("дэлиит")
M2Zr[Si3O9], M = Na (· H2O, "катаплеит"), K ("вадеит")
Na5Zr2[Si6O18]Cl · 2H2O, "эвдиалит", роз.-красн., в стр. – окт. [ZrO6], Zr—O 2.1
H2O2
K2[M(O2)(SO4)2] · 3H2O, крист., красн. (Ti), бц. (Zr, Hf)
TiOF2, желт., —146°→ TiO2 + TiF4
TiOCl2, крист., желт., гигр., разл. 180
TiOI2, кор., разл. 105
Cl2O, As2O3
H2O
[Ti8O12(H2O)24]Cl8 · HCl · 7H2O, в катионе – куб [Ti8] 27)
TiCl4
Ti
HNO3 + HF
В стр. солей "титанила", "цирконила" и "гафнила" – полимерные цепи —M—O—M—O— . . . связаны полидентатными анионами; окт. [TiO6] и восьмивершинники [ZrO8] и [HfO8] (антипризмы или додекаэдры) образуются ат. O аниона и H2O. "Ильные" ионы [M = O]2+ не сущ. ни в стр., ни в р-ре
Zr3F8O2; Zr2F6O, в стр. – антипризмы, Zr—O(F) 2.2 24)
M2O3Cl2 · 5H2O↓; MOCl2, крист., не р. в орг. р-рителях, · 8H2O, в стр. – катионы [M4(OH)8(H2O)16]8+
M3[TiF5(O2)] · nH2O 21)
K4[Ti2F8(O2)2], анионы – пентаг. бипир. или 2 бипир. с общ. ребром [F2], Ti—O(F) ∼1.9; O—O 1.46
H2[MOF4] · 2H2O; K4Hf2OF10
HF
5) | т. пл. | т. к. | ΔH | Ti—Γ (г.)
TiF4, крист., бц. | — | 283 возг. | –1644 | 1.75
· 2H2O
TiF3Cl, порошок, желт., —125°→ TiF4 + TiCl4 | — | — | — | —
TiCl4, ж., бц. | –23 | 136 | –803 | 2.17
TiBr4, крист., желт. | 40 | 231 | –619 | 2.34
TiClnI4–n, n = 1, 2, 3 | — | — | — | —
TiI4, крист., бур., ⇄t Ti + I2 | 155 | 377 | –510 | 2.55
TiΓ4 + H2O → TiO2 · nH2O↓ (pH ⩾ 1.5); в стр. TiΓ4 и в г. – MΓ4 (M = Ti–Hf), мол. – тетраэдр (d3s), в стр. α-TiI4 – цепи окт.
MΓ4 · L, L = POCl3, SCl4; · 2L, L = NOCl, R2O, R2S, RCN и т. д.
HBr
H2O
(–H2[TiOF4])
K3HTiF8 = K3[HF2][TiF6]
H2TiF6, крист., бц.
M2TiF6 · H2O↓, анион – окт., Ti—F 1.85–1.91
[O2][TiF6]
K2TiCl6, крист., желт., стр. тип K2PtCl6, Ti—Cl 2.35
MTiCl5, M = [R4N], [R4As], [PCl4]
M[Ti2Cl9], M = [SCl3], [PCl4], Ti—Cl 2.21 (конц.), 2.50 (мост.) 1)
[R4N][TiBr5], моно- и димер 12)
K2TiBr6, крист., красн.
M2TiI6, крист., темно-красн.
25) | возг. | т. пл. (p) | ΔH | M—Γ (г.) | | возг. | т. пл. (p) | ΔH
ZrF4↓ | 903 | 912 | –1911 | 1.89 | HfF4↓ | 974 | 1025 | –1929
ZrCl4 крист., | 331 | 437 | –979 | 2.32 | HfCl4 | 317 | 432 | –988
ZrBr4 бц., | 357 | 450 | –761 | 2.46 | HfBr4 | 322 | 420 | –837
ZrI4 гигр. | 431 | 499 | –485 | 2.66 | HfI4 | 392 | — | –586
+ H2O → MOΓ2
В монокл. стр. MF4 – антипризмы [MF8], Zr—F 2.03–2.19. В стр. ZrF4 · H2O – каркас додекаэдров. В стр. MF4 · 3H2O – димерные мол. [(H2O)3F3Zr]2F2 и полимеры –Hf—F—Hf . . ., к. ч. M 8, Hf—F 2.0 (конц.), 2.15 (мост.), Hf—O 2.2. В стр. MΓ4 – цепи окт. [MΓ2Γ4/2], M—Γ 2.48–3.0 (Cl), 2.7–3.0 (I), в г. – мол. тетраэдры.
Γ2
ZrO2 + C; Zr; ZrC
Pb5ZrF14; Pb3ZrF10; M2[Zr2F10(H2O)2] 22)
Li4[MF8], анион – додекаэдр или антипризма
MI3MF7, анион – пентаг. бипир., (Zr—F 2.00) или одношапочная триг. призма, (Zr—F 2.10)
MI2MF6↓, анион – додекаэдр с 4 мост. F, антипризма, 2 одношапочные триг. призмы с общ. ребром (к. ч. Zr 7), 2 восьмивершинника с 3 F-мост. или окт.
H2ZrF6 · H2O; MIZrF5, анион – цепь окт. или [ZrF6/2]F2; [H3O]ZrF5 · H2O
MI2MCl6, анион – окт., Zr—Cl 2.45
MZr2Cl9; K3ZrCl7
Rb2[HfBr6]
K3[Zr2(O2)2F7], · H2O 21)
K3[Zr3F6(OH)(O2)4] · 3H2O
NH3
TiO(NCS)2 · 2H2O, крист., красн.
Ti(NH2)3Cl, порошок, красн., —t(–NH3)→ TiNCl, зел.
Ti(NH2)4, кор., —t(–NH3)→ Ti(NH)2, взр.
ROH
TiΓn(OR)4–n, n = 1–3
NH3(ROH)
Ti(OR)4, алкилортотитанаты, бц., гигр., крист. (R = Me, Et) или ж. (R ⩾ Pr), перегоняются вак., р. в орг. р-рителях, ассоциированы в р-ре и тв. фазе
Ti(C5H5)2X2, X = Cl, Br (крист., красн., μ = 6.3), Sn/2
Ti(π-C5H5)2(σ-C5H5)2
K2[TiO(NCS)4] · X, крист., красн., X = NH3, H2O, CH3CN
M2[Ti(NCS)6], M = K–Cs, [R4N] 9)
MTi(OPr-i)5
BaTi4(OR)18
BaTiO(OPr-i)4 · PrOH 31)
Тетрамер в стр. Ti(OMe)4
NH3 (t)
ZrNΓ; Zr(NH)2
M(OR)4, R = Me, Et, Bu 32)
[M(OPr-i)4 · i-PrOH]2, крист. или ж., бц., гигр.
M(CH3COCHCOCH3)4, ацетилацетонаты, иглы, бц., р. в H2O, т. пл. 194 (Zr), 188 (Hf), возг. 82/10–3 (Zr)
Zr(C5H5)2Γ2, крист., бц., μ = 5.9
Hf(π-C5H5)2(σ-C5H5)2 13)
[R4N]2[M(NCS)6], крист., фиол. (Zr) или роз. (Hf)
M[Zr2(OR)9], M = Li–K, [R4N]
BaZr4(OR)18; K4Zr2O(OPr-i)10
BaZr2(OR)10, R = Et, i-Pr 31)

ТОРИЙ



	т. пл.	т. к.	ΔH	$\cdot nH_2O$, n =
ThF_4↓, ПР = 10^{-26}, не р. в к.	1100	1680	−2096	1/6, 2, 4
$ThCl_4$, крист., бц., гигр.	770	922	−1192	2–12, **8**
$ThBr_4$, крист., бц., гигр.	678 [4]	880	−1012	4, 7, 8, 10, 12
ThI_4, крист., желт.	566	837	−673	10

B_2O_3, крист., бц., $d = 2.56$, т. пл., 450, т. к. 2250, $\Delta H = -1276$, в стр. – плоские цепи тр-ков $[BO_3]$ (все ат. O мост.), аналогичные $LiBO_2$, соединенные вершинами в трехмерный каркас, B—O 1.33 – 1.40
↑ H_2O (5 – 10%, *p, t*)
Стекло, гигр., размягчается ≈200°, $\Delta H = -1256$, легко р. в H_2O, в стр. – неупорядоченное расположение тр-ков $[BO_3]$ с 3 общ. вершинами (sp^2); в г. – угловые мол. [17]

B: O_2 (700°); H_2O (700°) → B_2O_3; B_2O_3 → B: Mg; Na; B → HNO_3 → H_3BO_3

E_2O_5 (*t*) →

$B_2O_3 \cdot E_2O_5$, Э = P, As, двойные окислы со стр. кристобалита (вместо Si – ат. B и Э) (раньше – "соли борила" [BO]ЭO$_3$), крист., негигроскопичные, р. в щ.

$-H_2O$ (*t*) ↑↓ H_2O

Борные кислоты $B_2O_3 \cdot n\,H_2O$ и бораты $M_2O_n \cdot m\,B_2O_3 \cdot x\,H_2O$ [8]

в тр-ке $[BO_3]$ B—O 1.32 – 1.52, в тетраэдре $[BO_4]$ 1.43 – 1.54

кислоты — тв.

H_3BO_3, ортоборная к., "сассолин", крист., бц., пластинчатые, $d = 1.43$, т. пл. 171, перегоняется с паром H_2O, окрашивает пламя в зел. цв., р. в H_2O 4.3% (20°), сп., слоистая стр.

70° (–H_2O) →

α-$[HBO_2]_3$ = = $[B_3O_3(OH)_3]$, триметаборная к., т. пл. 176, ромб., слоистая стр.

130° →

β-$[HBO_2]_\infty$, полиметаборная к., т. пл. 201, монокл., цепная стр.

140° →

γ-$[HBO_2]_\infty$, полиметаборная к., т. пл. 236, оч. медл. р-ряется в H_2O, куб. каркасная стр.

кислоты — в р-ре

↑↓ H_2O

$[B(OH)_4]^- = X$
HX, $K = 10^{-10}$

$H_2O + H^+$ ⇄

↑↓ H_2O

$[B_3O_3(OH)_4]^- = X$ [30]
HX – сильн. к.
KX · *n* H_2O

← $H_2O + H^+$

LiOH; NaOH (без CO_3^{2-}); $Ca(OH)_2$; NaOH, NH_4OH ; KOH; NH_4OH ; $Mg(OH)_2$; $Ca(OH)_2$

островные "гидраты" боратов (р. в H_2O) и борат-ионы в р-ре

LiX · 6 H_2O
NaX, · 2 H_2O, т. пл. 57
α-**CsX** · 2 H_2O
$M^{II}X_2$, · 2 H_2O,
M^{II} = Ca – Ba
CuClX, "бандилит" [9]

$[B_2O(OH)_6]^{2-} = X$
MgX, "пинноит"; Na_2X · 5 H_2O

$[B_3O_3(OH)_6]^{3-} = X$
Ca_3X_2 · 2 H_2O [30]

$[B_2O_4(OH)]^{3-} = X$
$Mg_2X(OH)$, "ашарит"
$Ca_2X(OH)$, "сибирскит" [25]

$[B_3O_3(OH)_5]^{2-} = X$
MgX, · *n* H_2O, *n* = 3, 5 ("индерит", "курнаковит")
CaX · *n* H_2O, *n* = 1 ("майергофферит"); 2; 4 ("иньоит")
$CaMgX_2$ · 6 H_2O; **ZnX** · H_2O [10]

$[B_4O_5(OH)_4]^{2-} = X$, из 2-х неплоских циклов $[B_3O_3]$
Li_2X · 3 H_2O
Na_2X · 8 H_2O = "$Na_2B_4O_7$ · 10 H_2O", "бура", т. пл. 75
↓ 62°
Na_2X · 3 H_2O = "$Na_2B_4O_7$ · 5 H_2O", "тинкалконит" (ювелирная бура)

$(NH_4)_2X$ · 2 H_2O
K_2X · *n* H_2O, *n* = 2, 3; Cs_2X · 3 H_2O
↓ –H_2O

125° ↓

$[B_4O_6(OH)_2]^{2-} = X$
Na_2X · 3 H_2O = = "$Na_2B_4O_7$ · 4 H_2O", "кернит"
Na_2X = "$Na_2B_4O_7$ · H_2O" [31]
K_2X · 3 H_2O
$(NH_4)_2X$ · 3 H_2O

450° ↓

$[B_4O_7]^{2-} = X$
M_2X_n, M = Li, Mg, Zn, Cd [13]

$Na_2B_4O_7$, т. пл. 741 или 711, медл. кристаллизуется из распл. или при отжиге стекла [14]

$[B_5O_6(OH)_4]^- = X$, 2 плоских цикла в перпендикулярных плоскостях
MX · 3 H_2O, "MB_5O_8 · 5 H_2O", M = Li, Na ("сборджит")
MX · 2 H_2O = MB_5O_8 · 4 H_2O
M = K – Cs, NH_4, Tl

MB_5O_8, M = K, Rb

$[B_5O_7(OH)_4]^{3-} = X$
NaCaX · 3 H_2O, "пробертит"
$Na_2[B_5O_7(OH)_3]$ · 2 H_2O, "эзкурузит"

$[B_5O_8(OH)_2]^{3-} = X$
Li_3X, Na_3X · H_2O [32]

$[B_5O_9]^{3-} = X$
Na_3X · H_2O [32]

трехмерные полибораты

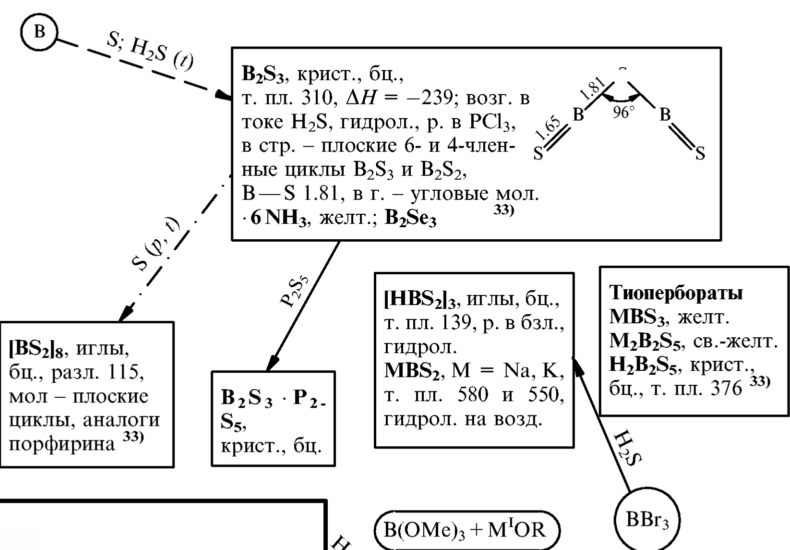
$[B_3O_4(OH)_3]^{2-} = X$
CaX · H_2O, "колеманит"
$CaMgX_2$ · 3 H_2O, "гидроборацит"

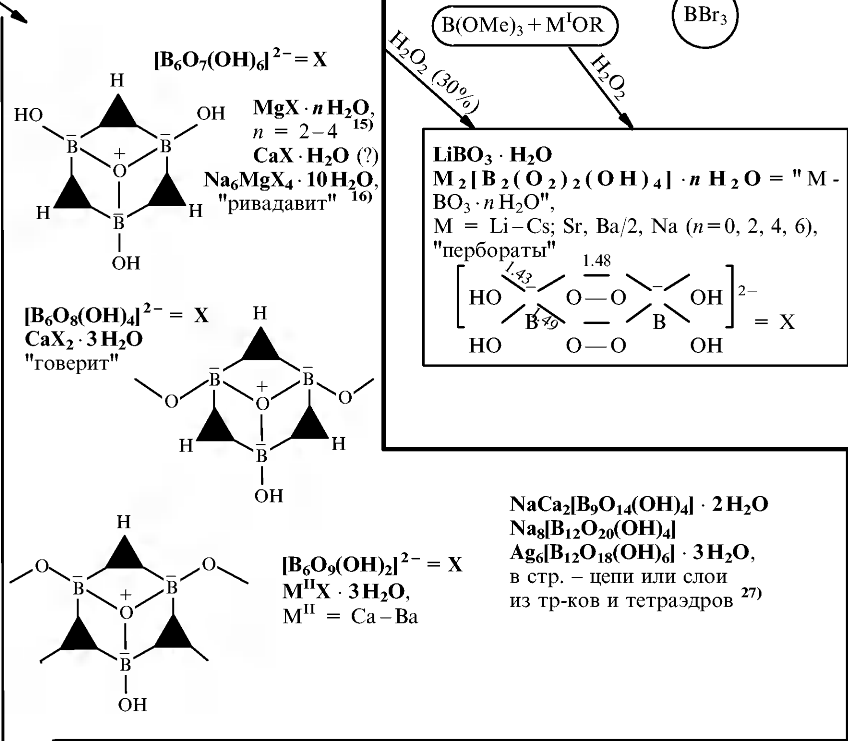
$[B_3O_4(OH)_4]^{3-} = X$
K_3X · 2 H_2O [11]

$[B_3O_5(OH)]^{2-} = X$
CaX, "фабианит"

$[B_3O_4(OH)_2]^- = X$
TlX · 0.5 H_2O [11]

MgAl[BO_4], "сингалит", в стр. – тетраэдры $[BO_4]$ и окт. $[MO_6]$





$NaCa_2[B_9O_{14}(OH)_4]$ · 2 H_2O
$Na_8[B_{12}O_{20}(OH)_4]$
$Ag_6[B_{12}O_{18}(OH)_6]$ · 3 H_2O, в стр. – цепи или слои из тр-ков и тетраэдров [27]

БЕЗВОДНЫЕ БОРАТЫ

ОСТРОВНЫЕ

Ортобораты
M_3X_n, M = Li, Na, Mg ("котоит"), Ba, Ca, Cd, In, Sc, Ln, Ti^{III}, V, Cr, Mn, Ni, Co
$Be_2X(OH)$, "гамбергит" [28]
$[BO_3]^{3-} = X$

Пиробораты [29]
$M_2^{II}X$, M^{II} = Fe, Co, Mn, Cd
Mg_2X, "суанит"
Na_4X
$[B_2O_5]^{4-} = X$

Триметабораты
$[M(BO_2)_n]_3$, M = Na (т. пл. 966, т. к. 1400), K (т. пл. 947), Ca (· *n* H_2O), Ba (мол. сущ. в г.)
$[B_3O_6]^{3-}$

Цепочечные полиметабораты

$[M(BO_2)_n]_\infty$, M = Li, Mg – Ba, Pb, Cu, Mn, Fe, Co, в стр. – плоские цепи $[B_2O_4]_\infty$

$[B_6O_{12}]^{6-} = X$
Zn_4OX [12]

КАРКАСНЫЕ

β-$LiBO_2$, стр. тип $[SiO_2]_\infty$ – кристобалита

$Cu(BO_2)_2$ [12]

MB_3O_5, M = Li, Cs [11]

$M_5[B_5O_{10}]$ [12]

$M^{II}B_4O_7$, M = Sr, Pb

$Mg_3Cl[B_7O_{13}]$, "борацит"

$Ba_2[B_8O_{14}]$

Равновесие полимеризации борат-ионов

при pH < 7

$$3\,H[B(OH)_4] \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftarrows}} H^+ + [B_3O_3(OH)_4]^- + 5\,H_2O \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftarrows}} [B_3O_3(OH)_5]^{2-}$$ [20]

$K = 10^{-10}$

при pH ≥ 7 сущ. подвижное равновесие всех форм островных полианионов (содержащих 1, 2 или 3 шестичленных цикла $[B_3O_3]$ из тр-ков $[BO_3]$ и тетраэдров $[BO_4]$):

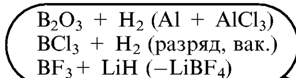
$[B_6O_7(OH)_6]^{2-} \rightleftarrows [B_5O_6(OH)_4]^- \rightleftarrows [B_4O_5(OH)_4]^{2-} \rightleftarrows [B_3O_3(OH)_5]^{2-} \rightleftarrows [B(OH)_4]^-$

Состав боратов, кристаллизующихся из р-ров, зависит в основном от природы катиона: Li – Cs образ. моно-, тетра- и пентабораты, Mg и Ca – три- и гексабораты (см. табл.) Наиболее легко кристаллизуются бораты, наименее р. по сравнению с др. тв. фазами данной системы: "$LiBO_2$ · 8 H_2O", "$Na_2B_4O_7$ · 10 H_2O", "KB_5O_8 · 4 H_2O", "Mg[$B_3O_3(OH)_5$] · 5 H_2O ("индерит") и т. д.

Растворимость щелочных боратов при 25°
(в пересчете на % B_2O_3)

	Моно-	Тетра-	Пентаборат
Li	**6.9**	15.0	15.0
Na	10.60	**2.02**	11.60
K	18.80	7.86	**2.63**
NH_4	—	≈7	≈7
Cs	7.3	≈13	**1.31**

3– *



сплав MgB_2 + Mg → H_3PO_4 (метод Штока)

Бораны, г., ж. или крист., бц., с отвратительным запахом, разделяют перегонкой, разл. H_2O (⟶ $H_3BO_3 + H_2$), не реаг. с конц. H_2SO_4, акт. падает в гомологических рядах; Δ*H* сгорания очень велики (–485 B_2H_6, ракетное топливо). Мол. построены из тр-ков [B_3], [B_2H], [BH_2] с мост. ат. В (к. ч. 4) и Н (к. ч. 2), В—В 1.68–1.95, В—Н 1.10–1.36 (конц., мост.); электронодефицитные мол. с многоцентровыми связями.

Гомологические ряды:

B_nH_{n+4}

	3– B_2H_6 диборан, г.	1.8– B_5H_9 пентаборан-9, ж.	1.67– B_6H_{10} гексаборан-10, ж.	1.5– B_8H_{12} октаборан-12, г.	1.4– $B_{10}H_{14}$ декаборан-14, крист.	1.25– $B_{16}H_{20}$ крист.	1.22– $B_{18}H_{22}$ крист.
т. пл.	–165	–46	–62	–20	100	99	180 (норм.)
т. к.	–92	60	108	—	213	—	129 (изо)
разл.	> 25	150 (медл.)	25 (медл.)	–20	250	—	—
Δ*H*	+35	+114	+84	—	–39	—	—
μ	0	3.37 (ж.)	—	—	3.62 (бзл.)	—	—
отношение к возд.	воспл.	воспл.	уст.	?	оч. уст.	—	—
отношение к H_2O	мгнов. гидрол.	гидрол. при *t*	гидрол. при *t*	—	⇄ $H_3O^+ + B_{10}H_{13}^-$; сильн. к., медл. гидрол., р. в сп., эф.		сильн. двухосновная к., K_2 = 10^{-8}; мол. – два фрагмента икосаэдра с общ. ребром В—В

B_2H_6: 97°, 121.5°, 100°. B_2H_6 ⟶ 180°, HCl ⟶ B_5H_9; $B_{10}H_{14}$ ⟶ H_2 (тлеющий разряд) ⟶ $B_{20}H_{16}$... ; $B_{18}H_{22}$ –H_2 (350°, вак.) ⟶ ; $B_{10}H_{16}$ ⟶ I_2 (–HI) ⟶ $B_{10}H_{14}$; CH≡CH (–H_2) ⟶ карбораны.

B_nH_{n+6}

	2.5– B_4H_{10} тетраборан, г.	2.2– B_5H_{11} пентаборан-11, ж.	2.0– B_6H_{12} гексаборан-12, ж.	1.7– B_9H_{15} эннеаборан-15, ж.	1.6– $B_{10}H_{16}$ декаборан-16, крист.	1.3– $B_{20}H_{26}$ 2,2′-би(нидо)-декаборанил
т. пл.	–120	–122	–82	3		мол. – 2 корзины [$B_{10}H_{14}$] со связью В—В [34]
т. к.	18 (с разл.)	63	80–90	—		
разл.	25	25 (мгнов. ⟶ $B_{10}H_{14}$)	25	75		
Δ*H*	+68	+92	—	—		
μ	0.56 (бзл.)	—	—	—		
отношение к возд.	уст.	воспл.	уст.	уст.		
отношение к H_2O	медл. гидрол.	быстро гидрол.	⟶ $B_4H_{10} + H_3BO_3 + H_2$			

B_2H_6 ⟶ 200° ⟶ B_4H_{10}; B_4H_{10} ⟶ 60° ⟶ B_5H_{11}; B_6H_{12} ⟶ *t* (уротропин) ⟶ B_9H_{15}.

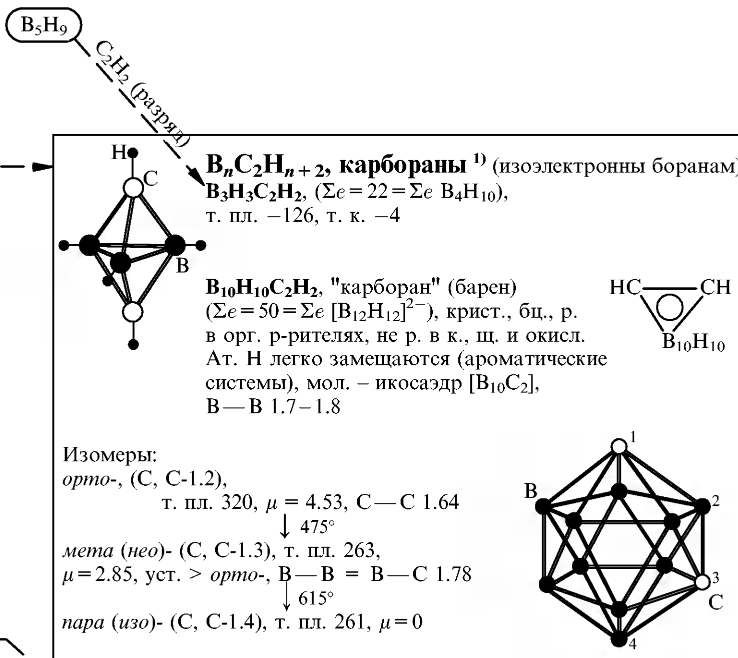
B_4H_8CO, ж., бц., т. пл. –110, т. к. 60 — **$B_{10}H_8(CO)_2$** — **$B_{12}H_{10}(CO)_2$**

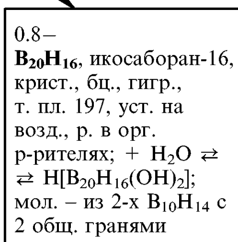
BH_3 [:L]

L	т. пл.	т. к.	+ H_2O
Me_2O	разл. –80	—	
Me_2S	–83	38	
MeCN	—	—	
SiH_3CN	—	—	SiH_4 + $(BH_2CN)_x$↓
CO	–137	–64	CO + H_2 + H_3BO_3
NH_3, неустойчив → **$[H_3NBH_2NH_3]^+(BH_4)^-$**			
NMe_3,	94	171	
"боразан"			
N_2H_4	61 с разл.		
PH_3	—	—	
PMe_3	103	—	
PF_3	–116	–62	
$P(NH_2)_3$	—	—	
$AsMe_3$	74	разл. 120	
$P(NMe_2)_3$↓	—	—	не р. в к., перегоняется с паром H_2O

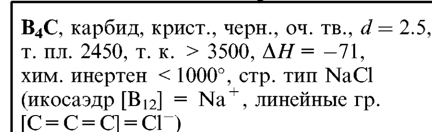
Мол. – тетраэдры, В—Н 1.19–1.21, ∠HBH 114, В—L 1.54 (С), 1.56 (N), 1.84 (P)

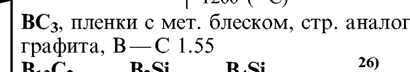
Бораны ⟶ L ⟶ BH_3[:L]; LiH; NaH [+ B(OMe)$_3$] ⟶ Борогидриды; BF_3 (эф.) ⟵





B_2O_3 — C ⟶





MOH (–H_2–M_3BO_3)

3–	2.3–	2–	1.4–	1.33–	1.2–	1.1–	0.9–	0.8–	0.67–
$Na[B_2H_7]$, анион [$H_3B\cdots H\cdots BH_3$]	**$Na[B_3H_8]$**, р. в эф., уст. к H_2O > $NaBH_4$	**$M_2[B_2H_6]$**, M = Na, Cs [24]	**$M[B_5H_8]$**, M = Li–K	**$M[B_6H_9]$**, M = Li–K	**$M[B_9H_{12}]$**, M = [R_4N] неуст.	**$M[B_{11}H_{13}]$**, анион уст. при pH ≫ 7	**$M[B_9H_9]$**, M = Rb, Cs	**$M_2[B_{10}H_{10}]$**, M = NH_4, Cs (разл. 600), [R_4N], Cu^I, Ag↓, уст. к к., щ.; + MnO_4^- ⟶ $[B(OH)_4]^-$; **$(H_3O)_2[B_{10}H_{10}]$**, оч. сильн. к., анион – двухшапочная антипризма	**$M_2[B_6H_6]$**, M = Na, K, [R_4N], Ag, анион – окт.

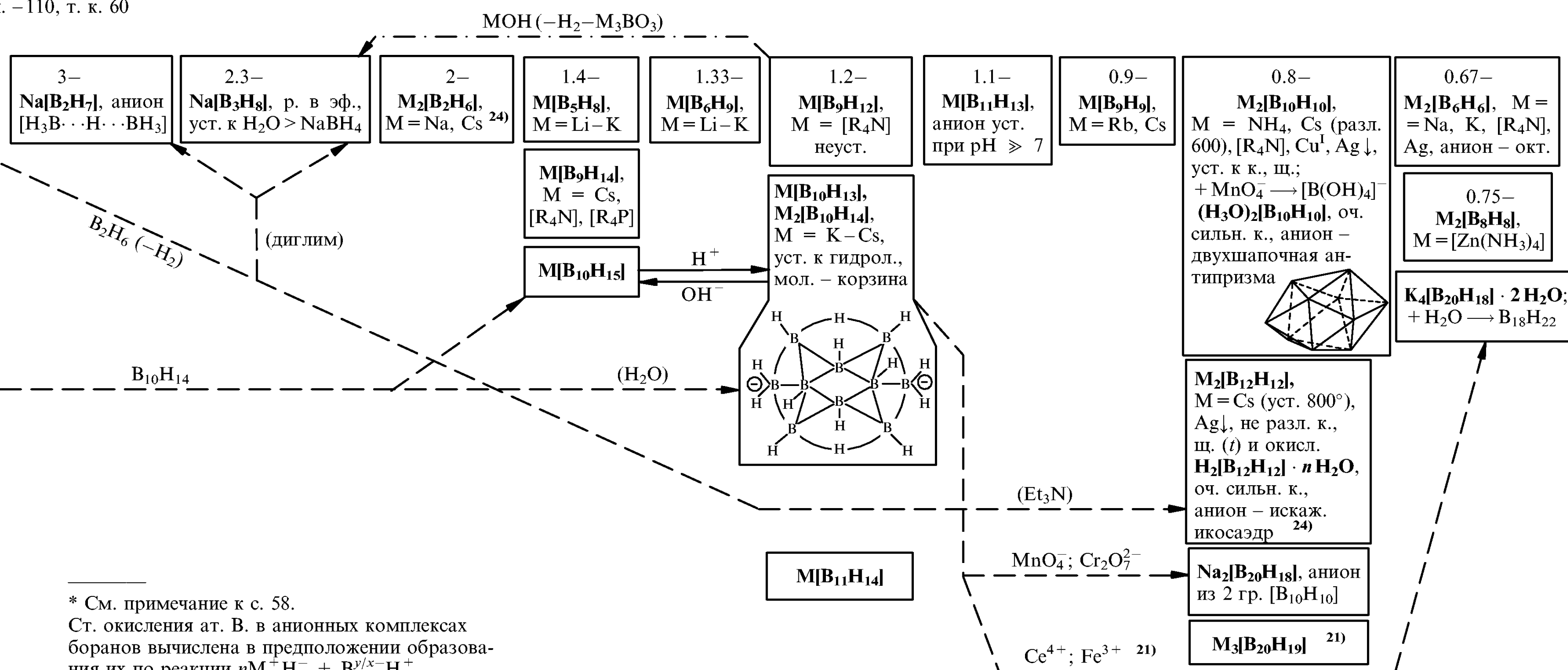
B_2H_6 ⟶ (диглим) ⟶ $Na[B_2H_7]$, $Na[B_3H_8]$

$M[B_9H_{14}]$, M = Cs, [R_4N], [R_4P]

$M[B_{10}H_{15}]$ ⇄ (H^+ / OH^-) **$M[B_{10}H_{13}]$**, **$M_2[B_{10}H_{14}]$**, M = K–Cs, уст. к гидрол., мол. – корзина

0.75– **$M_2[B_8H_8]$**, M = [$Zn(NH_3)_4$]

$K_4[B_{20}H_{18}] \cdot 2H_2O$; + H_2O ⟶ $B_{18}H_{22}$



Борогидриды

		т. разл.	
Солеобразные	**$LiBH_4$**	278	крист., бц., нелетучи, р. в H_2O (медл. → H_2↑, Li ≫ Na > K), ТГФ, ж. NH_3, сильн. восст.; стр. тип NaCl, $[BH_4]^-$ – тетраэдр, В—Н 1.26
	$NaBH_4$	400	
	KBH_4	500	
	$Mg(BH_4)_2$	280	
	$Ca(BH_4)_2$	320	
	$MBH_4 \cdot nH_2O$	—	
Полимеры	**$CuBH_4$**	–12	неустойчивы, не р. в орг. р-рителях, гидрол.
	$Zn(BH_4)_2$, бц.	85	
	$Cd(BH_4)_2$, бц.	25	
Ковалентные	**$Be(BH_4)_2$** } бц.	возг. 91	летучи, р. в эф., C_nH_m, мгнов. гидрол., в стр. – мол. с мост. ат. Н
	$Al(BH_4)_3$ } бц.	т. пл. –65, т. к. 45	
	$Sn(BH_4)_4$, желт.	разл. –65	
	$Ti(BH_4)_4$, зел.	разл. 25	
	$Zr(BH_4)_4$ } бц.	т. пл. 29, т. к. 128	
	$Hf(BH_4)_4$ } бц.	т. пл. 29, т. к. 118	
	$U(BH_4)_4$, зел.	разл. 70	$Be(BH_4)_2$: В—Н 1.28, 1.63

Состав	M_4B, M_3B, M_2B		M_3B_2
M	Mn, V, Cr	Cr, Mo, W, Nb, Ta, Mn, Fe, Co, Ni, Be	V, Nb
Положение ат. В	Изолированные ат. В	стр. тип *анти*-CaF_2	гр. [B_2]

Бориды переходных мет. нестехиометрического состава (особенно MB_2), оч. тв., жаропрочны (т. пл. TiB_2 на 1000° > Ti), кислотоупорны, (TaB_2 не р. в ц. в.); связь В—М – мет. (проводимость ZrB_2 в 10 раз > Zr), **"ферробор"** (1.2% B, 3–5% Al, 3–4% Si, 0.1% C, 0.02% S, ≈80% Fe) – раскислитель при плавке легированных сталей

* См. примечание к с. 58.
Ст. окисления ат. В. в анионных комплексах боранов вычислена в предположении образования их по реакции $nM^+H^- + B_x^{y/x-}H_y^+$

БОР

1+ **2+** **3+**

B^0 2s ↓↑ 2p ↓ э.о. 2.0

B_2O [2)]
B_6O
B_7O
$B_{13}O_2$

$+Zn\ (t, \rho)$ → B_2O

B_2O_3 (1400°, плазма); ZnO (1500°, –Zn↑)

B_2O_3 (> 1000°)

$B_2O_3 + H_2O$ (1050° → –85°)

$(BO)_x$, порошок, аморфный, бел., возг. 1500, оч. реакц.; $+H_2O \longrightarrow B_2(OH)_4 + H_3BO_3$
↑ быстрое охл.
в г. – линейные мол. O=B—B=O

–H_2O (250°, вак.)

$B_2(OH)_4$, гипоборная к., крист., бц., р. в H_2O и сп., сильн. восст.;
$+O_2 + OH^- \longrightarrow [B(OH)_4]^-$;
$+H_2O \xrightarrow{90^\circ} H_2 + H_3BO_3$

↑ H_2O

$[-B(OR)_2]_2$

$B_3O_3H_3$, "бороксин", мол. – плоский цикл;
$\xrightarrow{t} B_2H_6 + B_2O_3$;
$+HCl \longrightarrow H_2 + BOГ$
(120°, 1.38, 1.19)

$H_2B_2O_3$, мол. – плоский цикл, $\mu = 0.95$ (1.38, 113°, 1.47, 105°, 1.36)

$B_3O_3X_3$, бороксолы, уст. падает по ряду X: R > NR_2 > OR > Г > H

BBr_3 (t, –Br_2); BCl_3 H_2(1200°)

B, порошок, аморфный, бц. (кор. из-за примесей) или крист., черн., т. пл. ≈ 2075, т. к. ~ 3700, тв. ≈ алмазу, р. в HNO_3, H_2SO_4, не р. в щ.; монокрист. – полупроводники; α-, тетраг., d = 2.37, a = 8.73, c = 5.03, в стр. – икосаэдры $[B_{12}]$, B—B 1.60–1.80, к. ч. B 5 (= 8–3), β-, ромбоэдрический, d = 2.46, a = 10.92, c = 23.81, куб. пл. упак. $[B_{12}]$, B—B 1.71; стеклообразный B [36)]
B_{12}

H_2 (–HBr, 1300°)

BI_3 1000° (–I_2)

$B_3S_3R_3$, борсульфолы (R = Me, т. пл. 28)

$(BГ)_n$, Г = F(бел.), Cl(желт.), Br(красн.), I(черн.), n = 4, 7, 8–11
B_4Cl_4, крист., желт., летучи, т. пл. 95, разл. 200, воспл. на возд., мол. – тетраэдр, (4 эл. пары атомов B распределены по 6 связям B—B).
B_8Cl_8, крист., красн., мол. – антипризма $[B_8]$, B—B ~2 и ~1.76
B_8Br_8, кор., возг.
B_9Cl_9; B_9Br_9, мол. – трёхшапочная триг. призма
B_9I_9, кор., т. к. 200/вак.
$B_{10}Cl_{10}$, оранж.; **$B_{10}Cl_{11}$** [3, 37)]
(1.70, 1.71)

BBr_3

B_8F_{12} [37)]
B_3F_5

разряд (–$Г_2$)

$BГ_3$ SbF_3

[37)]	т. пл.	ΔH	B—Г
B_2F_4, г., бц.	–56	—	1.32
B_2Cl_4, ж., бц.	–93	–491	1.72
B_2Br_4, ж., бц.	+1	—	1.90
B_2I_4, крист., желт.	—	—	—

$+H_2O \longrightarrow BГ_3 + B_2H_6$;
$+NH_3 \longrightarrow NH_4Cl + B_2(NH)_3$;
$+[R_4N]Cl \longrightarrow [R_4N]_2[B_2Cl_6]$;
0° (медл.) $\longrightarrow (BГ)_n + BГ_3$.
В стр. – плоские мол. $B_2Г_4$, в г. ∠ между 2 гр. BCl_2 90° (1.72, 120°)

$[R_4N]_2[B_2Cl_6]$

F_2 (20°); Cl_2 (400°); Br_2 (700°); I_2 (900°)

$(BO)_x$ (200°); Hg

$[R_4N]_2B_9Г_9$, Г = Cl, I
$M_2[B_{10}Cl_{10}]$, M = Na—Cs, разл. > 100°
$Cs_2B_{12}Cl_{12}$, р. в неполярных р-рителях, окрашен, уст. на возд. [23)]

M(t); M_2O_n + C(t)

$M^I_3BO_3 + M_2O_n$ (распл.)

кат. восст.

Бориды

MB	M_3B_4	MB_2	MB_6	MB_{12}
Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni	Nb, Ta, Cr, Mn	Mg, Al, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, U, Fe	Ca, Sr, Ba, Ln, As, Th	Al, U, Zr
стр. тип NaCl или простые цепи B_∞	Плоские ленты из 6-членных циклов	Слои типа графита	Трехмерные сетки: в куб стр. типа CsCl окт. $[B_6]$ = Cs, M = Cl	в куб. стр. типа NaCl кубооктаэдры $[B_{12}]$ = Na, M = Cl

3– **2–** **1+** **3+**

$H_2B{=}NX_2$, боразены, ж. или тв. димеры

$B_3N_3H_{12}$, крист., бц., разл. 150, р. в ж. NH_3, орг. р-рителях, не смачиваются H_2O

t(–H_2); $NaBH_4$ (диглим)

$(HBNH)_3$, боразол (боразин), "неорганический бзл.", ж., бц., с запахом бзл., т. пл. –56, т. к. 55, ΔH = –548, уст. при 500°, μ = 0.5, мол. – цикл почти плоский, B—N полярны, склонны к р-циям присоединения, медл. гидрол.;
+ MOH ⟶ H_2 +
+ MBO_2 + NH_4OH;
$\xrightarrow{t}$ конденсация циклов (аналоги нафталина и др.)

HCl(–H_2); MBH_4

$(BClNH)_3$, трихлороборазин, крист., бц., возг. 80/15 мм, мол. – неплоский цикл

NH_4Cl (t)

MBH_4 $NH_4Cl(BCl_3)$

$BH_3 \cdot NH_3$ t(–H_2); 200° (p, –H_2)

2–	т. пл.	т. к.
B_2H_5Cl, г.	–142	–11
B_2H_5Br, г.	–104	+10
B_2H_5I, ж.	–110	–

+ Na/Hg ⟶ B_4H_{10} (аналог р-ции Вюрца)

B_2H_6 НГ(–H_2); $Г_2$(–НГ)

B_2H_6; H_2 ← BCl_3

HBF_2
$HBCl_2$, г., бц.
$HBBr_2$, $\cdot nR_2O$
$Na[HBF_3]$

$(-BCl_2{-}NH_2)_3$, гексахлороборазин, цикл – кресло, B—N 1.57, B—Cl 1.85 [35)]

MOH (тв.)

$H_2B(OH)$; $\xrightarrow{t} H_2 + (BO)_x$

3–
$M[BH_3(OH)]$, M = K, Na, **гипобораты**, гигр.

H_2O (–H_2)

1–
$M[H_2B(OH)_2]$
$Na[H_2BF_2]$

H_2O (–H_2)

$M[HB(OH)_3]$, оч. сильн. восст., + Bi^{3+} ⟶ Bi

$B_4N_6H_8$;
$B_4N_8H_6$;
$B_{24}N_{36}$, стр. аналог фуллерена [35)]

(B_2O_3, борные кислоты и бораты см. с. 67)

BX_3, крист., бц., оч. гигр., неуст.
$B(ClO_4)_3$, разл. –5; **$B(HSO_4)_3$; $B(OTeF_5)_3$**
$B(NO_3)_3$, разл. 0; **BPO_4** (т. пл. 1600)
$BAsO_4$, искаж. стр. кристобалита (трехмерная сетка тетраэдров B, P, As).
$B(CH_3COO)_3$, т. пл. 149
$B_2O(CH_3COO)_4$ [19)]
(MeCOO—B—O—B—OOCMe, Me)

HX; $ClNO_2$

$(BOГ)_3$, Г = F–Br, сущ. в г.;
$\xrightleftharpoons{<200^\circ} B_2O_3 + BГ_3$

B_2O_3 (200°)

$BF_2(OH)$, мол. – тр-к, B—F 1.32, B—O 1.34, ∠FBF 118, ∠FBO 123 [4)]

B_2O_3 $MClO_4$

$M[B(ClO_4)_4]$, M = K–Cs
$M[B(HSO_4)_4]$, M = H, Na, K, Sr/2
$M[B(SO_4)_2]$
$K[B(SO_3Г)_4]$
$M[B(NO_3)_4]$, M = Rb, Cs, $[R_4N]$
$M[B(CH_3COO)_4]$, M = K–Cs, Tl
Анионы – тетраэдры, B—O 1.46 [5)]
$Na[B_2O(CH_3COO)_5]$ [19)]

$M_2SO_4(H_2SO_4)$

H_3BO_3 KF

N_2O_4

$K[BF(OH)_3]$
$H[BF_2(OH)_2]$, $K[BF_2(OH)_2]$
↑ H_2O(–HF)
$H[BF_3(OH)]$ = "$BF_3 \cdot H_2O$", крист., бц., т. пл. 10, сильн. одноосновная к., сл. двухосновная
$[H_3O]^+[BF_3(OH)]^-$ = "$BF_3 \cdot 2H_2O$", т. пл. 6, т. к. 60/133 Па, анион – тетраэдр, B—F 1.37, B—O 1.56

H_2O > 20°

$M[BF_3(OH)]$ [7)]
$Ba[BF_3O]$

HF; H_2O $K_{гидрол.} = 10^{-3}$

B_2O_3 C + $Г_2$; $CaF_2 + H_2SO_4$

$Ba[BF_4]_2$ (500°, –BaF_2)

	т. пл.	т. к.	ΔH	B—Г (г.)
BF_3, г., бц.	–127	–100	–1138	1.31
BCl_3, г., бц.	–107	13	–404	1.73
BBr_3, ж., бц.	–46	90	–243	1.89
BI_3, крист., бц.	50	210 с разл.	–38	2.12

$BF_3 + AlГ_3 \xrightarrow{(t)} BГ_3$, Г = Cl, Br
В стр. и г. – плоские тр-ки $BГ_3$ (sp^2);
+ НГ′ ⇄ $BГ'_3$ + НГ (HF вытесняет Cl из BCl_3, HBr—I из BI_3); $BF_3 + H_2O \rightleftarrows HBF_4 + H_3BO_3$; $BГ_3 + H_2O \longrightarrow H_3BO_3$ + НГ (Г = Cl–I); $BГ_3$ – оч. сильн. к. Льюиса, **$[BГ_3(:L)]$**, L = NR_3, PR_3, AsR_3, R_2O, R_2S, R_2CO, $PГ_3$, PH_3 и др.
$[BF_3(NH_3)]$, крист., бц., т. пл. 162(p), $\xrightarrow{125^\circ}$ BN + NH_4BF_4, хор. р. в H_2O;
$H_2O \longrightarrow [NH_4]^+ + [BF_3OH]^-$(медл.);
мол. – 2 пересекающихся тетраэдра (1.60, 1.38)
$[BCl_3(NH_3)]$ [38)]

H_2O(–H_3BO_3)

$B_2O_3 + H_2SO_4$

MCl(p); $[R_4N]Г$; PCl_5

HBF_4, сущ. только в р-ре, сильн. к., яд
$M[BF_4]$, M = Na (т. пл. 384, "ферручит"), K (т. пл. 570), NH_4 (возг. 350), Cs↓ ("авогадрит"), $[R_4N]$↓, [NO], $[NO_2]$, $[ClF_2]$ (т. пл. 30), $[ClO_2]$, $[NF_4]$ (разл. 240; + $H_2O \longrightarrow O_2$), $[XeF_5]$, $[O_2]$ (уст. < 0), M^{n+} – хор. р. в H_2O; анион – тетраэдр, B—F 1.39–1.41
$M[BCl_4]$, M = NH_4, K–Cs, $[R_4N]$, [PyH], $[PCl_4]$, крист., бц. ([NO] – оранж.), бурно гидрол.
$M[BГ_3X]$, Г = F, Cl, X = Cl, ClO_4, NO_3 [22)]

$Li[B(NCS)_4] \cdot n\,Et_2O$

$M[B(N_3)_4]$, M = Li, Na

KNH_2 (ж. NH_3)

BF_3 NH_3 BCl_3 BI_3 t(–HF)

$B(N_3)_3$, взр.
$B(NH_2)_3$, неуст.
$B(NMe_2)_3$, т. пл. –16, т. к. 152, B—N 1.43
$B_2(NH)_3$, крист., бел., не р. в ж. NH_3

t

BN, нитрид, "белый графит", d = 2.34, т. пл. 3000 (p N_2), возг., разл. 1000, ΔH = –256, хим. инертен, р. в распл. щ., медл. гидрол., в гексаг. стр. графита B—N 1.45, ∠NBN 120 (sp^2)

↓ 1800°, $6 \cdot 10^9$ Па

"боразон", крист., цв. – от желт. до черн., т. пл. > 3200 (p), оч. тв., разл. 2000, куб., акт. < гексаг. формы, стр. тип алмаза, B—N 1.57 (sp^3)

Li_3BN_2, т. пл. 870
$M^{II}_3[BN_2]_2$, M^{II} = Ca–Ba;
+ $H_2O \longrightarrow NH_3 + H_3BO_3 + M(OH)_2$;
анион – $[\ddot{N}{=}B{=}\ddot{N}]^{3-}$ [6)]
$LnBN_2$

$S_2O_6F_2$

$(BN)^+_4(SO_3F)^-$, крист., син., проводник, стр. аналог $C^+_nX^-$ [6)]

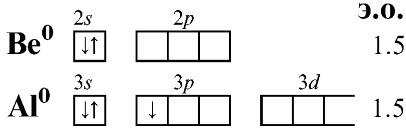
B: N_2; NH_3; P; P_2O_5 (1000°)

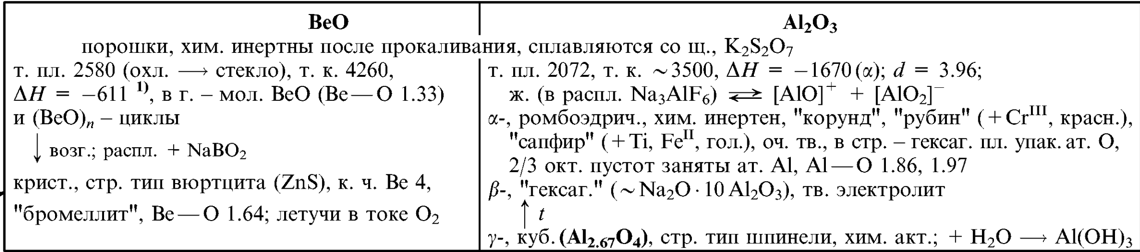
BP, крист., кор., т. пл. > 2000 с разл., ΔH = –101, полупроводник, стр. тип алмаза, B—P 1.96 $\xrightarrow{1180^\circ}$ **$B_{13}P_2$** + B

BAs
$B(CN)_3$
$B(NCS)_3$
$B(C{\equiv}CH)_3$

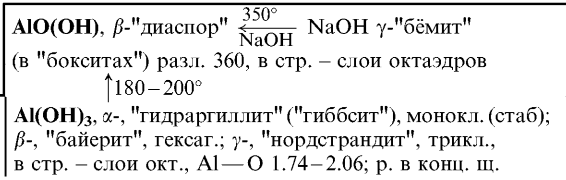
БЕРИЛЛИЙ, АЛЮМИНИЙ

Ионы Be и Al в водном р-ре см. с. 74

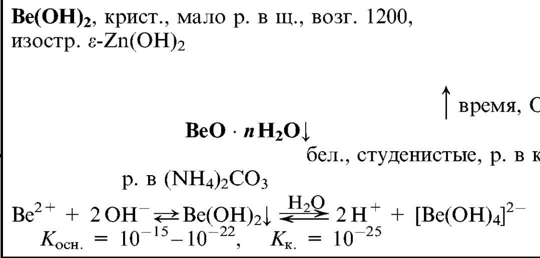




BeO	Al_2O_3
порошки, хим. инертны после прокаливания, сплавляются со щ., $K_2S_2O_7$	
т. пл. 2580 (охл. ⟶ стекло), т. к. 4260, $\Delta H = -611$ [1], в г. – мол. BeO (Be—O 1.33) и $(BeO)_n$ – циклы ↓ возг.; распл. + $NaBO_2$ крист., стр. тип вюртцита (ZnS), к. ч. Be 4, "бромеллит", Be—O 1.64; летучи в токе O_2	т. пл. 2072, т. к. ∼3500, $\Delta H = -1670\,(\alpha)$; $d = 3.96$; ж. (в распл. Na_3AlF_6) ⇄ $[AlO]^+ + [AlO_2]^-$ α-, ромбоэдрич., хим. инертен, "корунд", "рубин" ($+Cr^{III}$, красн.), "сапфир" (+Ti, Fe^{II}, гол.), оч. тв., в стр. – гексаг. пл. упак. ат. O, 2/3 окт. пустот заняты ат. Al, Al—O 1.86, 1.97 β-, "гексаг." ($\sim Na_2O \cdot 10\,Al_2O_3$), тв. электролит ↑ t γ-, куб. ($Al_{2.67}O_4$), стр. тип шпинели, хим. акт.; $+ H_2O \longrightarrow Al(OH)_3$



AlO(OH), β-"диаспор" $\xrightleftharpoons[NaOH]{350^\circ}$ NaOH γ-"бёмит"
(в "бокситах") разл. 360, в стр. – слои октаэдров
↑180–200°
$Al(OH)_3$, α-, "гидраргиллит" ("гиббсит"), моноклин. (стаб); β-, "байерит", гексаг.; γ-, "нордстрандит", трикл., в стр. – слои окт., Al—O 1.74–2.06; р. в конц. щ.



$Be(OH)_2$, крист., мало р. в щ., возг. 1200, изостр. ε-$Zn(OH)_2$

↑ время, OH^-

$BeO \cdot nH_2O$↓ — $Al_2O_3 \cdot nH_2O$↓
бел., студенистые, р. в к., щ., не р. в NH_3 и NH_4X
р. в $(NH_4)_2CO_3$ — р. в $EtNH_2$

$Be^{2+} + 2OH^- \rightleftarrows Be(OH)_2\downarrow \xrightleftharpoons{H_2O} 2H^+ + [Be(OH)_4]^{2-}$
$K_{осн.} = 10^{-15}–10^{-22}$, $K_к = 10^{-25}$

$Al^{3+} + 3OH^- \rightleftarrows Al(OH)_3\downarrow \xrightleftharpoons{H_2O} H^+ + [Al(OH)_4]^-$
$K_{осн.} = 10^{-33}$, $K_к = 10^{-8}$

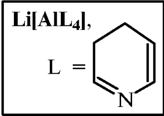
$BeCl_2 + NaCl$, т. пл. 224 —(кат. восст.)→ Be
BeF_2 —(Mg (1300°))→ Be
Be ⇄ BeO: O_2; кат. восст. (в расплаве Na_3AlF_6); $(MeO)_2SO_2$ (180°)
Na_2BeF_4 —NaOH (pH 12)→ $Be(OH)_2$
Al_2O_3 —NaOH (ж); $Na_2CO_3 + M^{II}O$→ Алюминаты
$Al(OH)_3$ —MOH→ Алюминаты
H_2O; MOH + сп; NH_4OH; NH_4OH

Be	Al
мет., бел., блестящие (покрыты тончайшей пленкой окислов), легкие	
тв., хрупкий, прозрачен для рентгеновских лучей	мягкий, ковкий
d 1.85	2.70
т. пл. 1287	660
т. к. 2507	≈2500
$E_0 M^{n+}/M_{тв} = -1.85$	−1.70
$E_0 [M(OH)_4]^{n-}/M_{тв} = -2.52$	−2.34
р. в разб. к., щ., пассивир. HNO_3	
р. в HF, NH_4F	не р. в HF, H_3PO_4, CH_3COOH, мет. выс. чистоты р. в (HCl + + Cu^{2+} + H_2O_2)
гексаг. пл. упак.	куб. пл. упак.
a = 2.28, c = 3.58	a = 4.04
M—M 2.28	M—M 2.86

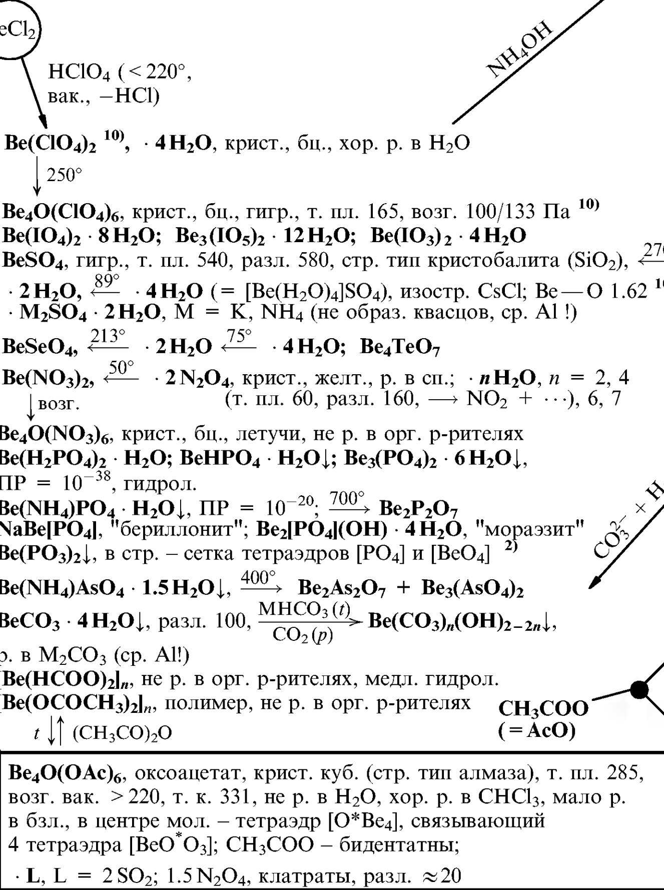
Cu + ⩽6% Be = "бериллиевые бронзы", сплавы с высокой тв., механической прочностью и коррозионной уст.

Стали хромо-молибдено-алюминиевые, Al повышает уст. к г. коррозии, стойкость к износу и истиранию.
Сплавы для магнитов, 12–15% Al
Дюралюминий, тв. сплав, 93–95% Al, 2.5–5.5% Cu, 0.5–2.0% Mg, 0.5–1.2% Mn, 0.2–1.0% Si
Силумин, 10–14% Si, 0.1% Na, остальное – Al

$[Be(Dipy)_2]$, парамагн., $\mu_{эфф} = 2.1$ (2 неспар. эл., sp^3 – ?) [18]	**$[Al(Dipy)_3]$**, $\mu_{эфф} = 2.32$



$Li[AlL_4]$, L = (пиридиновый цикл, N)

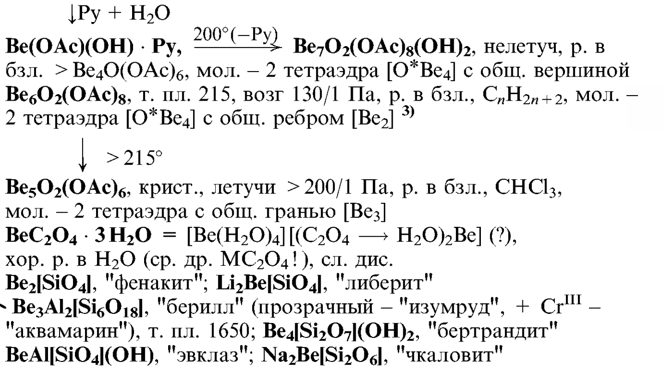


$BeCl_2$ —$HClO_4$ (< 220°, вак., −HCl)→
$Be(ClO_4)_2$ [10], $\cdot 4H_2O$, крист., бц., хор. р. в H_2O —NH_4OH→ $Be(OH)_2$
↓ 250°
$Be_4O(ClO_4)_6$, крист., бц., гигр., т. пл. 165, возг. 100/133 Па [10]
$Be(IO_4)_2 \cdot 8H_2O$; $Be_3(IO_5)_2 \cdot 12H_2O$; $Be(IO_3)_2 \cdot 4H_2O$
$BeSO_4$, гигр., т. пл. 540, разл. 580, стр. тип кристобалита (SiO_2), $\xleftarrow{270^\circ}$ $\cdot 2H_2O$, $\xleftarrow{89^\circ}$ $\cdot 4H_2O$ (= $[Be(H_2O)_4]SO_4$), изостр. CsCl; Be—O 1.62 [10]
$\cdot M_2SO_4 \cdot 2H_2O$, M = K, NH_4 (не образ. квасцов, ср. Al !)
$BeSeO_4$, $\xleftarrow{213^\circ}$ $\cdot 2H_2O$ $\xleftarrow{75^\circ}$ $\cdot 4H_2O$; **Be_4TeO_7**
$Be(NO_3)_2$, $\xleftarrow{50^\circ}$ $\cdot 2N_2O_4$, крист., желт., р. в сп.; $\cdot nH_2O$, n = 2, 4 (т. пл. 60, разл. 160, ⟶ NO_2 + ⋯), 6, 7
↓ возг.
$Be_4O(NO_3)_6$, крист., бц., летучи, не р. в орг. р-рителях
$Be(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$; $BeHPO_4 \cdot H_2O$↓; $Be_3(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$↓, ПР = 10^{-38}, гидрол.
$Be(NH_4)PO_4 \cdot H_2O$↓, ПР = 10^{-20}, $\xrightarrow{700^\circ}$ **$Be_2P_2O_7$**
$NaBe[PO_4]$, "бериллонит"; **$Be_2[PO_4](OH) \cdot 4H_2O$**, "мораэзит"
$Be(PO_3)_2$↓, в стр. – сетка тетраэдров $[PO_4]$ и $[BeO_4]$ [2]
$Be(NH_4)AsO_4 \cdot 1.5H_2O$↓, $\xrightarrow{400^\circ}$ **$Be_2As_2O_7$ + $Be_3(AsO_4)_2$**
$BeCO_3 \cdot 4H_2O$↓, разл. 100, $\xrightarrow[CO_2(p)]{MHCO_3(t)}$ **$Be(CO_3)_n(OH)_{2-2n}$↓**, р. в M_2CO_3 (ср. Al!)
$[Be(HCOO)_2]_n$, не р. в орг. р-рителях, медл. гидрол.
$[Be(OCOCH_3)_2]_n$, полимер, не р. в орг. р-рителях
t ↓↑ $(CH_3CO)_2O$

Be^{2+} —CO_3^{2-} + H_2O→

CH_3COO (= AcO)

$Be_4O(OAc)_6$, оксоацетат, крист. куб. (стр. тип алмаза), т. пл. 285, возг. вак. > 220, т. к. 331, не р. в H_2O, хор. р. в $CHCl_3$, мало р. в бзл., в центре мол. – тетраэдр $[O^*Be_4]$, связывающий 4 тетраэдра $[BeO^*O_3]$; CH_3COO – бидентатны;
$\cdot L$, L = 2 SO_2; 1.5 N_2O_4, клатраты, разл. ≈20

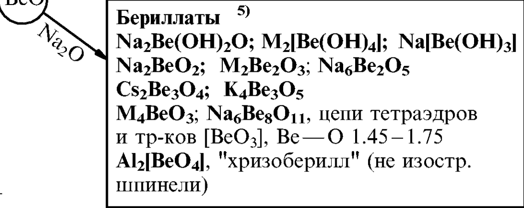


↓Py + H_2O
$Be(OAc)(OH) \cdot Py$, $\xrightarrow{200^\circ(-Py)}$ **$Be_7O_2(OAc)_8(OH)_2$**, нелетуч, р. в бзл. > $Be_4O(OAc)_6$, мол. – 2 тетраэдра $[O^*Be_4]$ с общ. вершиной
$Be_6O_2(OAc)_8$, т. пл. 215, возг 130/1 Па, р. в бзл., C_nH_{2n+2}, мол. – 2 тетраэдра $[O^*Be_4]$ с общ. ребром $[Be_2]$ [3]
↓ > 215°
$Be_5O_2(OAc)_6$, крист., летучи > 200/1 Па, р. в бзл., $CHCl_3$, мол. – 2 тетраэдра с общ. гранью $[Be_3]$
$BeC_2O_4 \cdot 3H_2O$ = $[Be(H_2O)_4][(C_2O_4 \longrightarrow H_2O)_2Be]$ (?), хор. р. в H_2O (ср. др. MC_2O_4!), сл. дис.
$Be_2[SiO_4]$, "фенакит"; **$Li_2Be[SiO_4]$**, "либерит"
$Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$, "берилл" (прозрачный – "изумруд", + Cr^{III} – "аквамарин"), т. пл. 1650; **$Be_4[Si_2O_7](OH)_2$**, "бертрандит"
$BeAl[SiO_4](OH)$, "эвклаз"; **$Na_2Be[Si_2O_6]$**, "чкаловит"

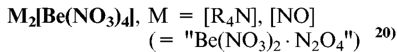
этапы: 1) 1600°; 2) + H_2SO_4 (−SiO_2↓); 3) + $(NH_4)_2SO_4$ [−$(NH_4)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$↓]

CH_3COOH

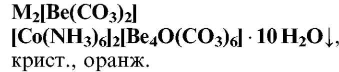
BeO —Na_2O→ Бериллаты



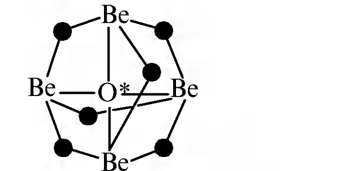
Бериллаты [5]
$Na_2Be(OH)_2O$; $M_2[Be(OH)_4]$; $Na[Be(OH)_3]$
Na_2BeO_2; $M_2Be_2O_3$; $Na_6Be_2O_5$
$Cs_2Be_3O_4$; $K_4Be_3O_5$
M_4BeO_3; $Na_6Be_8O_{11}$, цепи тетраэдров и тр-ков $[BeO_3]$, Be—O 1.45–1.75
$Al_2[BeO_4]$, "хризоберилл" (не изостр. шпинели)

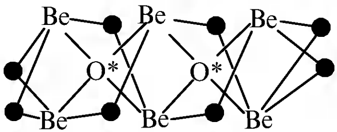


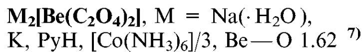
$M_2[Be(NO_3)_4]$, M = $[R_4N]$, [NO] (= "$Be(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$") [20]



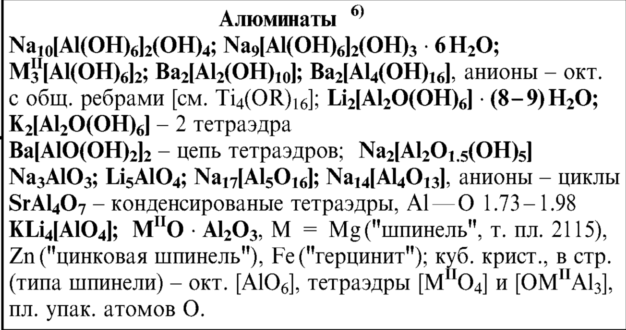
$M_2[Be(CO_3)_2]$
$[Co(NH_3)_6]_2[Be_4O(CO_3)_6] \cdot 10H_2O$↓, крист., оранж.





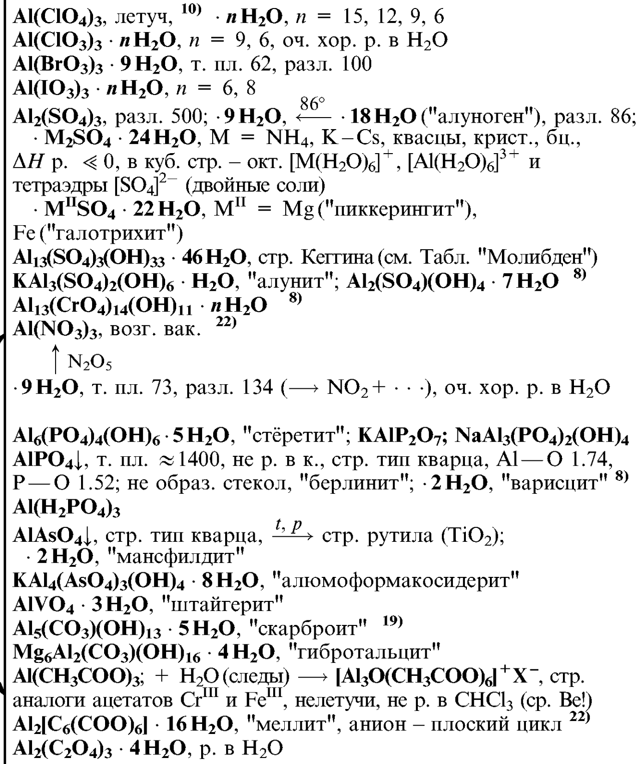


$M_2[Be(C_2O_4)_2]$, M = Na($\cdot H_2O$), K, PyH, $[Co(NH_3)_6]/3$, Be—O 1.62 [7]



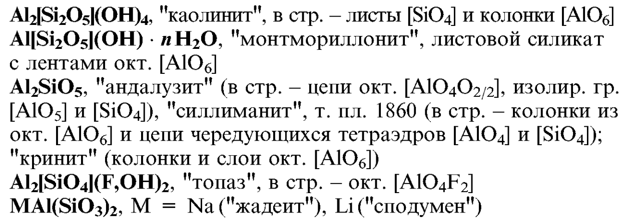
Алюминаты [6]
$Na_{10}[Al(OH)_6]_2(OH)_4$; $Na_9[Al(OH)_6]_2(OH)_3 \cdot 6H_2O$;
$M^{II}_3[Al(OH)_6]_2$; $Ba_2[Al_2(OH)_{10}]$; $Ba_2[Al_4(OH)_{16}]$, анионы – окт. с общ. ребрами [см. $Ti_4(OR)_{16}$]; **$Li_2[Al_2O(OH)_6] \cdot (8–9)H_2O$;**
$K_2[Al_2O(OH)_6]$ – 2 тетраэдра
$Ba[AlO(OH)_2]_2$ – цепь тетраэдров; **$Na_2[Al_2O_{1.5}(OH)_5]$**
Na_3AlO_3; Li_5AlO_4; $Na_{17}[Al_5O_{16}]$; $Na_{14}[Al_4O_{13}]$, анионы – циклы
$SrAl_4O_7$ – конденсированые тетраэдры, Al—O 1.73–1.98
$KLi_4[AlO_4]$; $M^{II}O \cdot Al_2O_3$, M = Mg ("шпинель", т. пл. 2115), Zn ("цинковая шпинель"), Fe ("герцинит"); куб. крист., в стр. (типа шпинели) – окт. $[AlO_6]$, тетраэдры $[M^{II}O_4]$ и $[OM^{II}Al_3]$, пл. упак. атомов O.

$AlCl_3$ —$ClNO_3$→; $(MeCO)_2O$→



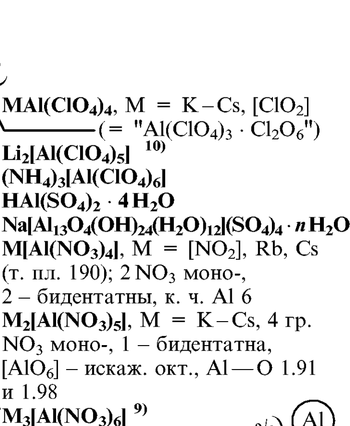
$Al(ClO_4)_3$, летуч, [10] $\cdot nH_2O$, n = 15, 12, 9, 6
$Al(ClO_3)_3 \cdot nH_2O$, n = 9, 6, оч. хор. р. в H_2O
$Al(BrO_3)_3 \cdot 9H_2O$, т. пл. 62, разл. 100
$Al(IO_3)_3 \cdot nH_2O$, n = 6, 8
$Al_2(SO_4)_3$, разл. 500; $\cdot 9H_2O$, $\xleftarrow{86^\circ}$ $\cdot 18H_2O$ ("алуноген"), разл. 86;
$\cdot M_2SO_4 \cdot 24H_2O$, M = NH_4, K–Cs, квасцы, крист., бц., ΔH р. ⩽ 0, в куб. стр. – окт. $[M(H_2O)_6]^+$, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ и тетраэдры $[SO_4]^{2-}$ (двойные соли)
$\cdot M^{II}SO_4 \cdot 22H_2O$, M^{II} = Mg ("пиккерингит"), Fe ("галотрихит")
$Al_{13}(SO_4)_3(OH)_{33} \cdot 46H_2O$, стр. Кеггина (см. Табл. "Молибден")
$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6 \cdot H_2O$, "алунит"; **$Al_2(SO_4)(OH)_4 \cdot 7H_2O$** [8]
$Al_{13}(CrO_4)_{14}(OH)_{11} \cdot nH_2O$ [8]
$Al(NO_3)_3$, возг. вак. [22]
↑ N_2O_5
$\cdot 9H_2O$, т. пл. 73, разл. 134 (⟶ NO_2 + ⋯), оч. хор. р. в H_2O

$Al_6(PO_4)_4(OH)_6 \cdot 5H_2O$, "стёретит"; **$KAlP_2O_7$; $NaAl_3(PO_4)_2(OH)_4$**
$AlPO_4$↓, т. пл. ≈1400, не р. в к., стр. тип кварца, Al—O 1.74, P—O 1.52; не образ. стекол, "берлинит"; $\cdot 2H_2O$, "варисцит" [8]
$Al(H_2PO_4)_3$
$AlAsO_4$↓, стр. тип кварца, $\xrightarrow{t,\,p}$ стр. рутила (TiO_2); $\cdot 2H_2O$, "мансфилдит"
$KAl_4(AsO_4)_3(OH)_4 \cdot 8H_2O$, "алюмоформакосидерит"
$AlVO_4 \cdot 3H_2O$, "штайгерит"
$Al_5(CO_3)(OH)_{13} \cdot 5H_2O$, "скарброит" [19]
$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$, "гибротальцит"
$Al(CH_3COO)_3$; + H_2O (следы) ⟶ **$[Al_3O(CH_3COO)_6]^+X^-$**, стр. аналоги ацетатов Cr^{III} и Fe^{III}, нелетучи, не р. в $CHCl_3$ (ср. Be!)
$Al_2[C_6(COO)_6] \cdot 16H_2O$, "меллит", анион – плоский цикл [22]
$Al_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$, р. в H_2O



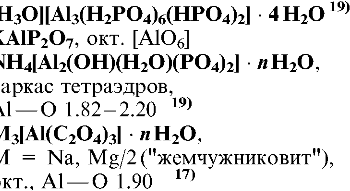
$Al_2[Si_2O_5](OH)_4$, "каолинит", в стр. – листы $[SiO_4]$ и колонки $[AlO_6]$
$Al[Si_2O_5](OH) \cdot nH_2O$, "монтмориллонит", листовой силикат с лентами окт. $[AlO_6]$
Al_2SiO_5, "андалузит" (в стр. – цепи окт. $[AlO_4O_{2/2}]$, изолир. гр. $[AlO_5]$ и $[SiO_4]$), "силлиманит", т. пл. 1860 (в стр. – колонки из окт. $[AlO_6]$ и цепи чередующихся тетраэдров $[AlO_4]$ и $[SiO_4]$); "кринит" (колонки и слои окт. $[AlO_6]$)
$Al_2[SiO_4](F,OH)_2$, "топаз", в стр. – окт. $[AlO_4F_2]$
$MAl(SiO_3)_2$, M = Na ("жадеит"), Li ("сподумен")

$Al(ClO_4)_3$ —t (−Cl_2O_6)→

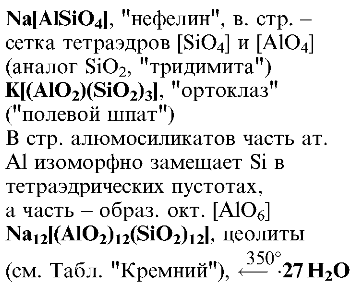


$MAl(ClO_4)_4$, M = K–Cs, $[ClO_2]$ (= "$Al(ClO_4)_3 \cdot Cl_2O_6$")
$Li_3[Al(ClO_4)_6]$ [10]
$(NH_4)_3[Al(ClO_4)_6]$
$HAl(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$
$Na[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}](SO_4)_4 \cdot nH_2O$
$M[Al(NO_3)_4]$, M = $[NO_2]$, Rb, Cs (т. пл. 190); 2 NO_3 моно-, 2 – бидентатны, к. ч. Al 6
$M_2[Al(NO_3)_5]$, M = K–Cs, 4 гр. NO_3 моно-, 1 – бидентатна, $[AlO_6]$ – искаж. окт., Al—O 1.91 и 1.98
t
$M_3[Al(NO_3)_6]$ [9]

Al —H_3PO_4 (85%)→



$[H_3O][Al_3(H_2PO_4)_6(HPO_4)_2] \cdot 4H_2O$ [19]
$KAlP_2O_7$, окт. $[AlO_6]$
$NH_4[Al_2(OH)(H_2O)(PO_4)_2] \cdot nH_2O$, каркас тетраэдров, Al—O 1.82–2.20 [19]
$M_3[Al(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$, M = Na, Mg/2 ("жемчужниковит"), окт., Al—O 1.90 [17]



$Na[AlSiO_4]$, "нефелин", в. стр. – сетка тетраэдров $[SiO_4]$ и $[AlO_4]$ (аналог SiO_2, "тридимита")
$K[(AlO_2)(SiO_2)_3]$, "ортоклаз" ("полевой шпат")
В стр. алюмосиликатов часть ат. Al изоморфно замещает Si в тетраэдрических пустотах, а часть – образ. окт. $[AlO_6]$
$Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]$, цеолиты (см. Табл. "Кремний"), $\xleftarrow{350^\circ}$ $\cdot 27H_2O$

1+ **2+**

"берилл" $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ — Na_2SiF_6 (700°, $-Na_3AlF_6\downarrow$, $-SiO_2\downarrow$) "Коно-процесс"

$(NH_4)_2BeF_4$ — t ($-NH_4F$)

BeO — C + Cl_2, $C\Gamma_4$ (t); (t, $-$CO)

Be(OH)Cl · 2 H_2O [24]

[1, 16]	т. пл.	т. к.	ΔH	Be—Г (г.)	$\cdot$ ***n*** H_2O, n =
BeF_2, стекло или крист., изостр. SiO_2	801	> 800 (возг.)	−1025	1.40	—
$BeCl_2$, крист., бц.	425 (возг.)	520 (возг.)	−494	1.75	**4** (т. пл. 96)
$BeBr_2$, крист., бц.	509	540	−369	1.91	**4**
BeI_2, крист., бц.	480	530	−167	2.10	**4**

В стр. $Be\Gamma_2$ каркас (Г = F) или цепи (Г = Cl – I) тетраэдров $[Be\Gamma_4]$ (стр. аналоги SiS_2). Фазовые переходы BeF_2 (аналог SiO_2):

β-Q $\xrightarrow{225°}$ α-Q $\xrightarrow[\text{т. пл. 580}]{450°}$ T $\xrightarrow{680°}$ α-C $\xrightarrow[\text{т. пл. 820}]{130°}$ β-C (Q-кварце-, Т-тридимито-, С-кристобалитоподобные модификации)

β-Q → T: 600° (к-р ZrF_4); T → (p,t) фаза, изостр. коэситу (к. ч. Be = 6 !)

В г. – линейные мол. $Be\Gamma_2$ (sp) или димеры Г—Be(μ-Г)₂Be—Г (sp^2)

$Be\Gamma_2$ – р. в H_2O, ROH, Et_2O (с расслаиванием)
$Be\Gamma_2 \cdot n NH_3$, n = 12, 6, **4**, 2 (Cl); 13, 6 и 4 (I); · ***n*** **ROH**, n = 3, 4
$[Be\Gamma_2L_2]$, Г = Cl – I; L = RCHO, R_2CO, RNO_2, RCN, Py, R_3N, H_2S (Г = Br – I), R_2O, Thf; мол. – искаж. тетраэдр
$[Be\Gamma_2L]$, L = Dipy, Diox; **$BeCl_2 \cdot 3 POCl_3$**

MBeF$_3$, анион – цепь тетраэдров $[BeF_2F_{2/2}]$, Be—F 1.50 и 1.60; стр. аналоги $Mg_2[SiO_3]_2$
$M_2[BeF_4]$, анион – тетраэдр. Be—F 1.55, стр. аналоги $M_2^{II}SiO_4$, M_2SO_4; хор. р. в H_2O (ср. Al!)
MBe_2F_5, стр. аналоги листовых силикатов.
$M_3Be_2F_7$, анион – 2 тетраэдра с общ. вершиной, Be—F 1.52
$M_2[BeCl_4]$, M = Li – Cs, $[R_4N]$, Tl, Ba/2; полностью гидрол.
$CsBeCl_3$
$HBeCl_3 \cdot 2 Py$, **MBe_2Cl_5**, M = NH_4, K – Cs [4]

Al — НГ (1000°) → [AlГ] — L → **$[Al\Gamma(NEt_3)]_4$**, Г = Br, I. крист., желт., мол – квадрат $[Al_4]$, Al—Al 2.64 [29]

[AlГ] — $Al\Gamma_3$ + L → **$[AlBr_2(PhOMe)]_2$** крист., желт., разл. > 100, медл. ⟶ Al + $AlBr_3$ Al—Al 2.53 $[AlAlBr_2O]$ – тетраэдр [29]

AlOГ, Г = Cl – I, крист., бц., гигр.; **$Al(OH)_2Cl \cdot 4 H_2O$**, "кадваладерит"
↑ As_2O_3 ($-As\Gamma_3$)

[14]	т. пл.	т. к.	ΔH	Al—Г в г. (тр-к)	Al—Г в стр. конц.	Al—Г в стр. мост.	· ***n*** H_2O, n =
$AlF_3\downarrow$	1040	1279	−1510	1.63	1.77	1.83	**1** ("флюеллит"), 3, 5↓
$AlCl_3$	193(p)	180 (возг.)	−704	2.06	2.04	2.24	**6** ("хлороалюминит")
$AlBr_3$	98	255	−514	—	2.21	2.40	**6**
AlI_3	191	386	−310	2.44	2.48	2.65	**6**

$Al\Gamma_3$ – крист., бц., гигр., р. в H_2O, ROH, Et_2O (Г = Cl – I), в бзл., CS_2 (Br, I). В г. $Al\Gamma_3$ (Г = Cl – I), в стр. $AlBr_3$ и AlI_3 и в р-рах в CS_2 и бзл. – димерные мол. – 2 искаж. тетраэдра с общим ребром; > 800° в г. – моно- и димеры; стр. AlF_3 – искаж. типа ReO_3, $[AlF_6]$ – триг. антипризма; $AlCl_3$ – искаж. типа $FeCl_3$; AlI_3 – цепи тетраэдров $[AlI_4]$

(Br, Al, Br, Br, Al, Br, Br, Br; 115°, 87°, 93°)

$AlCl_3 \cdot 2 NH_3$ = $[AlCl_2(NH_3)_4]^+[AlCl_4]^-$, возг.
$Al\Gamma_3 \cdot 2 L$, L = Me_2S (т. пл. 72), $POCl_3$ (164), к. ч. Al 5 (?)
$[Al\Gamma_3L]$, L = R_2O, R_2CO, Py, R_3N, NH_3 (т. пл. 125, т. к. 422), SO_2, H_2S, NO, PH_3, $P\Gamma_3$ [14], $SbBr_3$, $POCl_3$ (= Cl_3PO: ⟵ $AlCl_3$), HCN, PCl_5, мол. – искаж. тетраэдр с большим μ; в р-рах L мономерные мол.
$AlCl_3 \cdot 6 L$ = $[AlL_6]Cl_3$, L = H_2O (разл. 200, Al—O 1.88), NH_3 (разл. 180), катион. – окт.

$Al_2O_3 \cdot x H_2O$ — HF + Na_2CO_3; AlF_3 — HF (40%)

$MAlF_4\downarrow$, анион – тетраэдр (Al—F 1.69) или слои окт. с общ. вершинами $[AlF_{4/2}F_2]_\infty$
$[XeF_5]^+[Al_2F_7]^-$, разл. 130 (⟶ XeF_6)
$M_2AlF_5\downarrow$, анион – цепь окт. $[AlF_4F_{2/2}]_\infty$, M = Tl^I, K (· H_2O), Ba/2
$(H_3O)_2AlF_5 \cdot 3 H_2O$
$Na_3AlF_6\downarrow$, т. пл. 1012, "криолит", ж. ⇄ 3 Na^+ + AlF_4^- + 2 F^-, анион – окт., Al—F 1.70 и 1.89
$H_3AlF_6 \cdot n H_2O$, n = 3, 6
Ca_2AlF_7, в стр. – $[CaF_7][AlF_6]$ и F [12]

$M[AlCl_4]$, M = Na (т. пл. 185), NH_4 (303), K (256), Cs (377), $[SCl_3]$, $[SeCl_3]$ (164), $[TeCl_3]$ (149), [NO] (180), $[PCl_4]$ (379), $[BeCl(Et_2O)_3]$ (55), M^{II}/2 (V – Ni), $[Bi_n]$/3 (n = 3, 5), $[Te_4]$/2, $[Se_8]$/2, $[Hg_3]$/2; разл. H_2O (за искл. M = $[Re(CO)_6]$), анион – тетраэдр, Al—Cl 2.09 – 2.84
$HAlCl_4 \cdot Diox$; **$[Te_4][Al_2Cl_7]_2$** [11]
$M[AlBr_4]$, анион – тетраэдр

MAl_2Br_7, анион – 2 тетраэдра с общ. вершиной, Al—Br 2.26 (конц.), 2.43 (мост.), ∠BrAlBr 113 (конц.), 104 (мост.) [13]
$M[AlI_4]$; $Li[Al_2I_7]$, т. пл. 220, в тетраэдре Al—I 2.50 – 2.58 [13]

BeS, порошок, серый, уст. к H_2O, ΔH = −235, стр. тип сфалерита

$Be(NMe_2)_2$, мол. – тример, стр. аналог $Be(OR)_2$
$Be(NH_2)_2$
$Be[N(SiMe_3)_2]_2$, гр. [NBeN] линейна (sp), Be—N 1.57
$Be(N_3)_2$, крист., бел., не р. в эф., р. в Thf, не взр., гидрол.

$M[Be(NH_2)_3]$
$M[Be(NH)(NH_2)]$

Be_3P_2, BeP_2, крист., красн., полупроводники [23]
$BeAs_2$

$Be(NCS)_2$, стекло; · **2 Et_2O**, т. пл. 38

$Be(NC)_2$, линейные мол., · **0.5 Et_2O**, не р. в эф., бзл. [11]

1) BeR_2 + $LiAlH_4$ (эф.)
2) $BeCl_2$ + LiH↓ (эф.)
3) BeR_2 (t, $-C_nH_{2n}$)

$(BeH_2)_n$, тв. бел. полимер, не р. в эф., нелетуч, на возд. мгнов. гидрол.; разл. 100 (получ. методом 1), 240 (получ. методом 3) ΔH = +125; + H_2 (p) ⟶ крист., гексаг., в стр. – каркас тетраэдров, Be—H 1.38 – 1.44
$Be(BH_4)_2$, возг. 91, разл. 123, в полимерной стр. – гр. $[BeH_6]$, Be—H 1.53 – 1.61 [11]

$M_2[Be(NCS)_4] \cdot 2 L$
$M[Be(NCS)_3] \cdot n L$, M = K – Cs, NH_4 L = H_2O, MeCN

$LiBeH_3$
Li_2BeH_4 [11]

$Be(OR)_2$, крист., бц., гигр., R = Me, Et (не пл., не р. в орг. р-рителях), в полимерной стр. – тетраэдры $[Be(OR)_4]$(sp^3); R = t-Bu, т. пл.112, возг. 100 (вак.), хор. р. в орг. р-рителях, мол. – тример:

RO—Be(μ-OR)₂Be(μ-OR)₂Be—OR

R = CEt_3 мол. – димер, (sp^2)

RO—Be(μ-OR)₂Be—OR [21]

R = CH(Bu-t)$_2$, мономер (sp)
ClBeOEt · 2 EtOH [16]

Be/Hg; BeR_2 — ROH

Be^{2+} — $CH_3COCH_2COCH_3$ (acac)

$Be(CH_3COCHCOCH_3)_2$, крист., бц., т. пл. 108, т. к. 270, р. в бзл., CS_2, разл. к. и щ.
$Be(C_5H_5)_2$, крист., бц., возг. вак. 25 – 45, μ = 2.46, стр. аналог ферроцена, но Be не в центре оси V порядка, Be – цикл 1.48 и 1.98

M — N_2 (t), KCN (t, $-$K – C) → **Be_3N_2, AlN**, нитриды (солеобразные), крист., бел., оч. тв., возг., т. пл. ~2200 (p) с разл., ΔH = − 192 (Be), −318 (Al), хим. инертны, кислотоупорны при выс. t; порошки акт., + H_2O ⟶ $M(OH)_n$ + NH_3; стр. тип *анти*-Mn_2O_3 (Be) и вюртцита (Al)

M — C (t); C_2H_4 (t); M_2O_n — C (2000°) → **Be_2C, Al_4C_3**, "метаниды", крист., желт. или кор., (примесь C), разл. > 2000, + H_2O ⟶ CH_4↑ + $M(OH)_n$, стр. анти-CaF_2, ΔH = −91 (Be), −208 (Al)
BeC_2, $Al_2[C_2]_3$, ацетилиды, + H_2O ⟶ C_2H_2↑ + $M(OH)_n$

AlSCl
Al_2S_3, иглы, бц., т. пл. 1120, ΔH = −651; + H_2O ⟶ $Al(OH)_3$↓ + H_2S, [26] неупорядоченная стр. типа сфалерита (α-, β-) или корунда (γ-)
Al_2Se_3, желт.; **Al_2Te_3**, кор. (ΔH = −567 и −326)

$Al[N(SiMe_3)_2]_3$, крист., бц., возг., р. в орг. р-рителях, $[AlN_3]$ – тр-к, Al—N 1.78
AlO(NH_2)
$Al(N_3)_3$

AlP, AlAs, оранж., стр. тип сфалерита
$Al(NCS)_3 \cdot 2 Et_2O$ [25]
$Al(CN)_3 \cdot Et_2O$
↑ HX (эф.)

$(AlH_3)_n \cdot x Et_2O$, полимер, бел., гигр., не р. в эф.
AlH_3, мономер, разл. 105, в стр. – каркас окт., Al—H 1.72
· **NH_3** $\xrightarrow[> -30°]{-H_2}$ **H_2N—AlH_2** $\xrightarrow[20°]{-H_2}$ **HN = AlH** $\xrightarrow[150°]{-H_2}$ **AlN**
· **NMe_3**, т. пл. 76; · **2 NMe_3**, т. пл. 95, возг. 40 (вак.), мол. – триг. бипир., Al—H 1.7 (экв.)
$AlH_n\Gamma_{3-n}$, оч. гигр., летучи, р. в эф.; **$AlHI_2$**, т. пл. 80
AlH_2I, т. пл. 35
$Al[BH_4]_3$, крист., бц., возг. > 0, воспл. на возд.; · **Me_3N**

Al/Hg — ROH → **$Al(OR)_3$**, крист. или ж., бц., гигр., оч. реакц., R = Me, Et (полимеры, не р. в орг. р-рителях); R > Et (низкопл., летучи, в р-ре сущ. равновесие ассоциации – до тетрамера); R = t-Bu (димер); **$Al_{10}O_4(OEt)_{22}$** [15]

$Al(CH_3COCHCOCH_3)_3\downarrow$, крист., бц., т. пл. 192, т. к. 315, возг. 140/10 мм, р. в орг. р-рителях

$ZnAl_2S_4$, стр. тип шпинели
$MAlSe_2$, желт.; **$MAlTe_2$**, красн.

$M[Al(NH_2)_4]$, M = Li – Cs, крист., бел., $\xrightarrow{50°}$ NH_3 [27] анион – тетраэдр., Al—N 1.80 – 1.89
$Li[Al(ЭH_2)_4]$, Э = P, As
Li_3AlN_2

Li_3AlP_2; Li_3AlAs_2, стр. тип CaF_2
$Li[Al(NCS)_4]$
$Li[Al(CN)_4]$

$AlCl_3$ — LiH↓ (эф. $-$LiCl↓) →

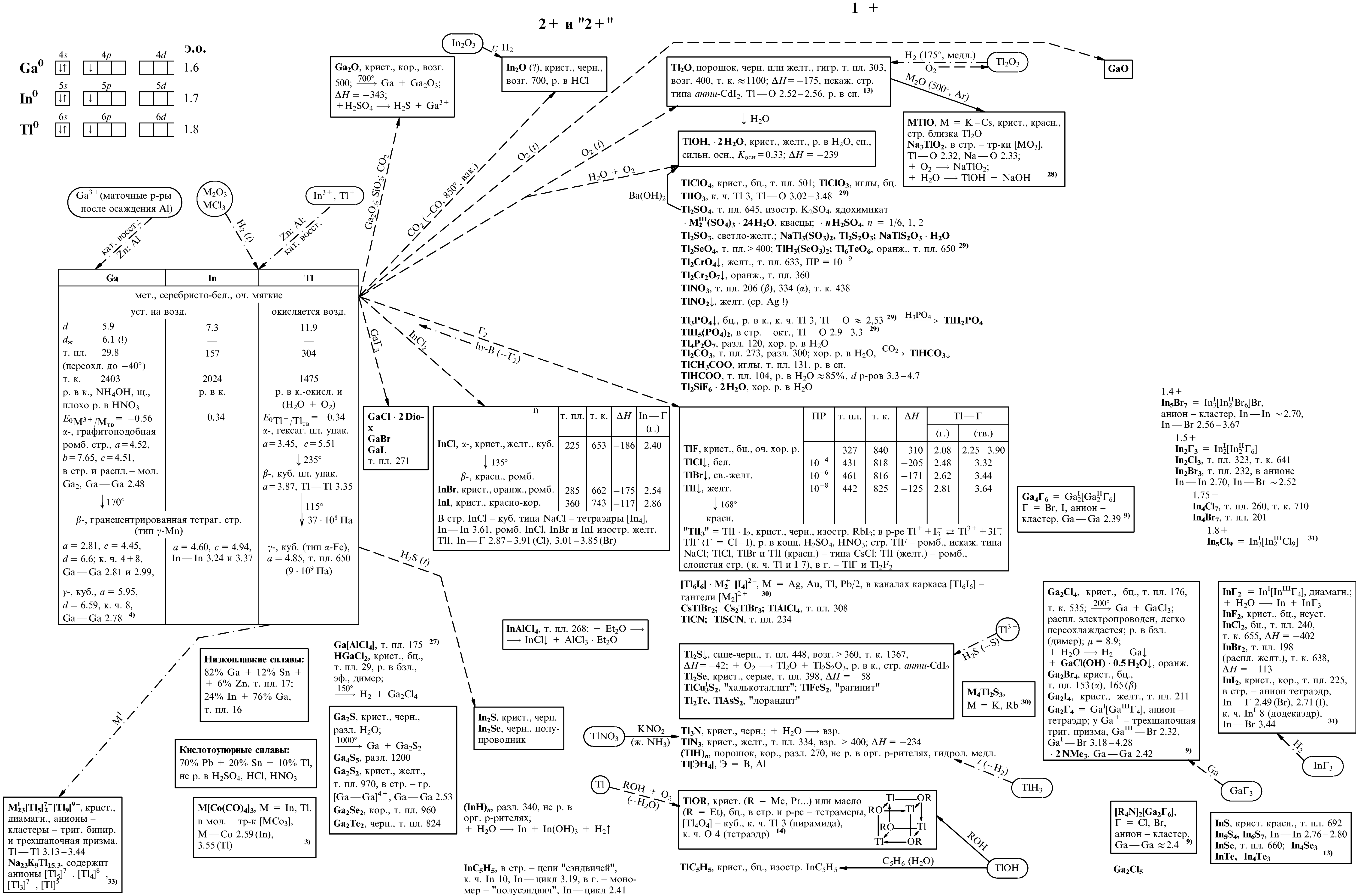
$LiAlH_4$, крист., бц., разл. 125, р. в эф., · ***n*** **Et_2O**, n = 1, 2, 2.5, 3, · ***n*** **Thf**, n = 1, 2, 3, 5, + H_2O ⟶ H_2, мягкий восст.; + $R_2C=O$ ⟶ R_2CHOH; + $Э\Gamma_n$ ⟶ $ЭH_n$
↓ MH
$M[AlH_4]_n$, M = Na (т. пл. 178), K (не р. в эф., р. в Thf, уст. > $LiAlH_4$), Mn^{II}, Sn^{II}, Sn^{IV}, Ti, Nb, уст. < 0°, анион – тетраэдр, Al—H 1.55
$M_3[AlH_6]$, M = Li (разл. 210), Na (т. пл. 260, не р. в Thf, стр. аналог Na_3AlF_6); K [28]

$LiAlH_4$ — $AlCl_3$ ($-$LiCl↓) → $(AlH_3)_n$

M + Al + H_2 — C_6H_{14} (t, p) → $M_3[AlH_6]$

$M[Al(OR)_4]$, M = Li – K, Mg – Ba/2, Co – Cu/2, U/4; **$Mg_3[Al(OEt)_6]_2$** [15]

ГАЛЛИЙ, ИНДИЙ, ТАЛЛИЙ



3+

Ga

$Tl^{I}_3[Tl^{III}O_3]$ [26]

Ga_2O_3, крист., бел., т. пл. 1795, $\Delta H = -1089$ (β), α-, ромб., изостр. корунду (метастаб.), Ga — O в окт. 1.95; β-, монокл., в стр. тетраэдры и окт., Ga — O 1.83 и 2.00; γ-, стр. тип Mn_2O_3, р. в к. и щ. только α-форма

↑ 300°

GaOOH, стр. аналог AlOOH, "диаспора" [2]
$Ga_2O_3 \cdot x H_2O$↓, бел., р. в к., щ. и конц. NH_4OH (в отл. от Al и In); $K_{2\,к} = K_{2\,осн} = 10^{-11}$, $K_{3\,к} = K_{3\,осн} = 10^{-12}$
$Ga(OH)_3$

MOH (t) →; $Ca(OH)_2$ →

Галлаты [35]
$Na_9[Ga(OH)_6]_2(OH)_3 \cdot 6H_2O$; $Na_{10}[Ga(OH)_6]_2(OH)_4$; $M[Ga(OH)_4]$; $NaGa_{11}O_{16}(OH)_2$; $K_2[Ga_2O(OH)_6]$; $Ba[GaO(OH)_2]_2$; $MGaO_2$; M_3GaO_3; $Ca_3[Ga(OH)_6]_2$; $Ca_3(GaO_3)_2$, р. в H_2O (в отличие от Al); $CaGa_4O_7$; M_5GaO_4, M = Li, Na; $M_8Ga_2O_7$; $LiGa_5O_8$; $M_2Ga_{12}O_{19}$, анион – изолированные или конденсированные тетраэдры или окт., Ga — O 1.78 – 1.90 или 2.00

$GaCl_3$ —Cl_2O_6→; t → Ga_2O_3

$Ga(ClO_4)_3$, в мол. – окт., $\cdot 6H_2O$, р. в сп.
$Ga_5(IO_6)_3 \cdot 3H_2O$
$Ga_2(SO_4)_3$, $\cdot 18H_2O$
$\cdot M^I_2SO_4 \cdot 24H_2O$, M = K – Cs, квасцы
$Ga(NO_3)_3$, возг. 140,
$\cdot 8H_2O$, крист., бц., р. в сп.
$GaPO_4$, т. пл. 1670, мол. сито, $\cdot 2H_2O$↓
$Ga(H_2PO_4)_3 \xrightarrow{t} Ga(PO_3)_3$
$GaAsO_4$, стр. тип α-кварца (каркас тетраэдров), Ga — O ~1.78, As — O 1.72 [15]

$M[Ga(ClO_4)_4]$, M = Rb, Cs, [NO]
$Li_7[Ga(IO_6)_2] \cdot 4H_2O$
$HGa(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$
$M[Ga(NO_3)_4]$, M = Li, Na, $[NO_2]$
$Rb[Ga_4(HPO_4)(PO_4)_4] \cdot 0.5H_2O$, к.ч. Ga 4, 5 и 6
$Cs_2[Ga(H_2PO_4)(HPO_4)] \cdot H_3PO_4 \cdot H_2O$
$(NH_4)_3[Ga(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$ [15]

$TlSO_4 = Tl^I[Tl^{III}(SO_4)_2]$ [17]
1.67 +
$Tl_3(NO_3)_5$ = $Tl^I_2[Tl^{III}(NO_3)_5]$, крист., бц., т. пл. 150, темнеют во влажном возд.
$Tl^I[Tl^{III}(CH_3COO)_4]$, анион – додекаэдр

Tl_2F_3 [17]
$Tl_4\Gamma_6$↓ = $Tl^I_3[Tl^{III}\Gamma_6]$, Г = Cl (желт., Tl^{III} — Cl 2.57, Tl^I — Cl 3.1 – 3.8, к. ч. Tl^I 7, 8, 9), Br (красн.)
$Tl_4Cl_4Br_2$, + $H_2O \longrightarrow TlBr$↓ + $TlBr_3$ + · · ·
Tl_4S_3 = $Tl^I_3[Tl^{III}S_3]$, анион – тетраэдр

$TlCl_3$ —$-Cl_2$→

TlF_2, изостр. CaF_2
$Tl_2\Gamma_4$ = $Tl^I[Tl^{III}\Gamma_4]$, Г = Cl, Br, крист., бц., анион – искаж. тетраэдр, к. ч. Tl^I 8, Tl — Cl 2.48 – 3.90, изостр. $MTlCl_4$, + $H_2O \longrightarrow Tl_4Br_6$ + + $TlBr_3$
$Tl_2Cl_2Br_2$ [10]
TlS, Tl_4S_3
TlSe, т. пл. 310

t, H_2O ($-Tl\Gamma$↓) →

1.33 +
Tl_6I_8 = $Tl^I_5[Tl^{III}I_8]$, крист., черн.

GaOГ, крист., бц., уст. на возд. (кроме Г = I)

	т. пл.	т. к.	ΔH
GaF_3, крист., бц., летучие, $\cdot 3H_2O$	> 1000 (p)	800 (возг.)	−1019
$GaCl_3$, иглы., бц., гигр.	78	201	−523
$GaBr_3$, крист., бц.	122	279	−385
GaI_3, крист., желт.	212	346	−213

В г. – димеры $Ga_2\Gamma_6$ [Ga — Г (конц., мост.) 2.10, 2.30 (Cl); 2.24, 2.45 (Br); ∠ГGaГ (конц., мост.) 125, 88 (Cl); 128, 91 (Br)] и мономеры – тр-ки $Ga\Gamma_3$, Ga — F 1.88 (крист. стр. см. $In\Gamma_3$)
$Ga\Gamma_3 \cdot L$, Г = Cl – I, L = H_2O, ROH, R_2O, NH_3, NR_3, PCl_3, $AsCl_3$, $PO\Gamma_3$, PCl_5, мол. – тетраэдры

$[R_4N][GaF_4] \cdot H_2O$; $(NH_4)_3GaF_6$; $Sr_5Ga_3F_{19}$; $M_2[GaF_5(H_2O)]$
$M[GaCl_4]$, M = NH_4, [NO], K, $[GaCl_2Dipy_2]$, анион – тетраэдр, Ga — Cl 2.17 [5, 13]
$HGaCl_4$, экстрагируется MeCOOBu из 6 н. р-ров HCl (в отличие от Al)
KGa_2Cl_7, анион – 2 тетраэдра с общ. вершиной
MGa_3Br_{10}; $K[GaI_4]$, G — I 2.54 [16]
$[R_4N][Ga\Gamma_n\Gamma'_{4-n}]$, Г, Г′ = Cl, Br, I, n = 1 – 4 [34]

$Ga_4[Fe(CN)_6]_3$↓, не р. в разб. к. (в отличие от Al)
$Ga(NCS)_3 \cdot nL$, L = H_2O (n = 2), Dipy (1, 2), Phen [8]

$M[Ga(NCS)_4]$
$M_3[Ga(NCS)_6]$ [8]

LiH (эф.) →

Ga_2S_3, крист., желт., т. пл. 1250, $\Delta H = -510$, разл. H_2O, неупорядоченная стр. типа вюртцита, или сфалерита
Ga_2Se_3, черн., т. пл. 1020
Ga_2Te_3, черн., т. пл. 792, полупроводник

M_2S (t) →

$MGaS_2$, в стр. – слои тетраэдров, Ga — S 2.3
$CuGaS_2$, "галлит"
Ag_9GaSe_6; $MGaSe_2$
$MGaTe_2$ [19]
Li_3GaN_2
$M[Ga(NH_2)_4]$, анион – тетраэдр, Ga — N 1.83 – 2.04

Ga —NH_3 (1000°)→ **GaN**, крист., бел., т. пл. 1500, р. только в конц. щ. (t), стр. тип вюртцита

Ga_2H_6, $\cdot 2Me_3N$ [32]
$(GaH_3)_n$, т. пл. −20, разл. −15
$\cdot$ **Et_2O**, разл. 35
↑ BF_3 ($-BF_3 \cdot R_3N$)
$\cdot$ **Me_3N**, т. пл. 70, возг., р. в эф.
$\cdot$ **PMe_3**, мол. – тетраэдр
$Ga[AlH_4]_3$, разл. 0

← $HGaCl_2$; ← $R_3N \cdot HCl$

$LiGaH_4$, крист., бц., разл. 20, восст. акт. < $LiAlH_4$, $[GaH_4]$ – тетраэдр, Ga — H 1.97; $\xrightarrow{100°}$ **Li_3GaH_6** + + Ga + H_2

$Ga(OR)_n\Gamma_{3-n}$, Г = Cl, Br
$[Ga(OR)_3]_n$, n = 2 – 4, крист. или ж., бц., гигр., р. в бзл., перег. вак.

MOR → **$M[Ga(OR)_4]$**, M = Li – K

M_2S_3, M = Ga, In, Tl, в результате изоморфного замещения входят в состав Zn – Cd-сульфидных руд

	т. пл.		т. пл.
GaP	1467	**InP**	1058
GaAs	1245	**InAs**	942
GaSb	712	**InSb**	525

Крист., цв. от желт. до черн., полупроводники, стр. тип "сфалерита"

Ga —Э (p)→

In

In —O_2 (t, сине-фиол. пламя)→; ← H_2; C (800°)

In_2O_3, крист., желт., $\xrightarrow{t}$ кор., т. пл. 1910 (p), т. к. ~3300°, $\Delta H = -920$, стр. тип Mn_2O_3, In — O 2.16, полупроводник

↑ 340°

$In(OH)_3$↓, бел., р. в к., сл. р. в конц. щ., куб. стр. близка ReO_3, In — O 2.16
InO(OH), изостр. CrO(OH) [24]

H_2O ↑↓ 15 н. MOH

Индаты [22]
$M_3[In(OH)_6] \cdot 2H_2O$, $Rb_2[In(OH)_5(H_2O)]$
$Ba_3[In_2(OH)_{12}]$, анион – окт., In — O 2.09 – 2.27
$Na_5[InO_4]$, анион – тетраэдр, In — O 2.09; **$Cs_6[In_2O_6]$**
$Ca[In_2O_4]$, анионы – тетраэдры
Li_3InO_3; $MInO_2$; $Rb_2In_4O_7$

$In(ClO_4)_3 \cdot 8H_2O$, т. пл. 80, разл. 200
$In(IO_3)_3$↓
$In(OH)SO_4 \cdot 2H_2O$, в. стр. – цепи окт. с общ. ребрами
$In_2(SO_4)_3$, разл. 600; $\cdot nH_2O$, n = 5, 10
$\cdot M^I_2SO_4 \cdot 24H_2O$, M = NH_4, Rb, Cs, квасцы
$In_2(SeO_3)_3$, $\cdot 5H_2O$, в стр. – окт., In — O 2.14 [7]
$[InNO_3(H_2O)_5](NO_3)_2$, к. ч. In 7
$InPO_4 \cdot 2H_2O$↓, р. в изб. H_3PO_4
$InAsO_4 \cdot H_2O$↓
$[In(OH)_{3-2n}(CO_3)_n + In(OH)_3]$↓, р. в изб. CO_3^{2-}
$InBO_3$
$[In_2(C_2O_4)_3(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$, анион – пентаг. бипир., In — O 2.15 (акс.), 2.23 (экв.) [25]
$In(OH)_n\Gamma_{3-n}$↓; **InOCl**, изостр. BiOCl; **InOBr**;
$InF_2(OH)$, искаж. стр. типа ReO_3

$M[In(SO_4)_2] \cdot 4H_2O$, M = K – Cs, (в стр. – слои окт. – *транс*-$[InO_4(H_2O)_2]$, In — O 2.14), $H(=[H_5O_2]^+[In(SO_4)_2(H_2O)_2]^-)$
$M_3[In(SO_4)_3]$, окт., In — O 2.12
$Na[In(SeO_4)_2] \cdot 6H_2O$
$(NH_4)_2[In(NO_3)_5]$
$K_6H[In(NO_3)_4(H_2O)_2]_3(NO_3)_4$
$K[In(C_2O_4)_2] \cdot nH_2O$ [11]

[18]

	т. пл.	т. к.	ΔH	
InF_3, крист., бц.	1172	> 1200	−1029	$\cdot nH_2O$
$InCl_3$, крист., бц.	586 (p)	617 (возг. 498)	−537	$\cdot 4H_2O$
$InBr_3$, крист., бц. (кор. распл.)	420 (p)	409 (возг.)	−418	
InI_3, крист., β-желт. $\underset{57°}{\overset{5°}{\rightleftarrows}}$ α-красн., ром-боэдрический, d = 4.72, d = 5.32 (+ $CHCl_3$) ⟶ In↓ + I_2	225	447 (с разл.)	−229 (α) −224 (β)	

В стр. $Ga\Gamma_3$ и $In\Gamma_3$ (Г = Br, I) – димеры, стр. аналоги $Al_2\Gamma_6$ (∠IInI 125, ∠InIIn 86); при высоких t в г. – тр-ки $M\Gamma_3$; InF_3 и GaF_3 изостр. ReO_3; $InCl_3$ изостр. $AlCl_3$;
в стр. $InF_3 \cdot H_2O$ – цепи окт. $[InF_{2/2}(H_2O,F)_4]$, In — (F,O) 2.07

$In(CN)_3$↓

$(NH_4)_3InF_6$↓, In — F 2.06
Sr_2InF_7
$[R_4N]_2[InF_5] \cdot nH_2O$; MIn_2F_7
$Ba_3In_2F_{12}$; $Rb_2In_3F_{11}$, в стр. – окт. и пентаг. бипир., In — F 1.9 – 2.2
$M_4[InCl_6]Cl$; $M_3[InCl_6]$
$Rb_2[InCl_5(H_2O)]$, анион – окт., In — Cl 2.47, In — O 2.28
$(R_4N)_2InCl_5$; $KInCl_4$, анионы – тетраг. пирамида и тетраэдр
$HInCl_4$, неуст. и не экстр. эф. (в отличие от Ga)
M_3InBr_6; $[R_4N]_2[InBr_5]$
$[R_4N][InBr_4]$, тетраэдр, In — Br 2.51
$M_4[InBr_6]Br$, In — Br 2.67
$MInI_4$, M = $[R_4N]$, Cs
$HInI_4$, экстр. эф., циклогексаном [6, 12, 16]

↓ H_2S (H_2O)

In_3S_3↓, α-, куб., желт., р. в HNO_3
↓ t, H^+
β-, крист., фиол., возг. 800, изостр. γ-Al_2O_3, т. пл. 1050, плохо р. в HNO_3, $\Delta H = -426$, полупроводник

$[R_4N]_3[In(NCS)_6]$ [23]
$MInS_2$, M = Li, Na ($\cdot H_2O$) (желт.), K (роз.), Cu/2 ("рокезит"), Fe/2 ("индит")
$MInSe_2$

In_2Se_3; In_2Te_3, черн., т. к. 906 и 667, полупроводники, $\Delta H = -343$ (Se) и −191 (Te)
InN, крист., черн., т. пл. 1200, уст., разл. щ. и H_2SO_4, стр. тип вюртцита
$In(OR)_3$ [14]

← ($-HF$) $(NH_4)_3[InF_6]$

$LiInH_4 \cdot 3Et_2O$

Tl

Tl —O_3; O_2 ($-Tl_2O$)→

Tl_2O_3, крист., кор., т. пл. 716 (p), $\Delta H = -390$, $\xrightarrow{500°}$ O_2, сильн. окисл., + S ⟶ взр., стр. тип Mn_2O_3, Tl — O 2.26
$(Tl,Fe)_2O_3$, "авиценнит"

↑ 100°

$Tl_2O_3 \cdot xH_2O$↓, кор., р. в к., пептизуется щ., осаждается при pH ⩾ 1

↓ M_2O (+ O_2)

Таллаты [13]
$Na_3[Tl(OH)_6]$; $Na_8Tl_2O_7 \cdot 3H_2O$
$Rb_3Tl_3O_6$
$M_5[TlO_4]$, желт., анион – тетраэдр, Tl — O 2.15 – 2.23, $\xrightarrow{t}$ **M_3TlO_3** $\xrightarrow{t}$ **$MTlO_2$**, M = Li – Rb; **$CaTl_2O_4$; $M^{II}_2Tl_2O_5$**, в стр. – каркас окт., Tl — O 2.13 – 2.59

$Tl(OH)SO_4 \cdot 2H_2O$, ядохимикат
$Tl_2(SeO_4)_3$; $\xrightarrow{t}$ **Tl_2SeO_4**
Tl_6TeO_{12}
$Tl(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$, к. ч. Tl 9 (трехшапочная триг. призма), Tl — O 2.29 – 2.64
$TlPO_4$, $\cdot 2H_2O$
$Tl(CH_3COO)_3$, в стр. – цепи $[TlO_4O_{4/2}]$, Tl — O 2.31 – 2.51 [20]

$HTl(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ [7]
$MTl(SO_4)_2 \cdot nH_2O$, n = 5 (Li, Na), 4 (K – Rb), 2 (Cs), в стр. – цепи окт. $[Tl(SO_4)_2(H_2O)_2]$, Tl — O 2.24
$M_3[Tl(SO_4)_3]$
$(NH_4)[Tl(CH_3COO)_4]$
$H[Tl(C_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$
$M[Tl(C_2O_4)_2]$
$M_3[Tl(C_2O_4)_3]$

TlOF↓, крист., зел.
TlOBr [21]

TlF_3, крист., св.-зел., гигр., т. пл. 550 с разл., $\Delta H = -573$, стр. тип YF_3
$TlCl_3$, крист., бц., разл. 40, р. в сп., эф., изостр. $AlCl_3$, $\Delta H = -352$
$TlBr_3$, крист., желт., неустойчивы
$TlCl_nBr_{3-n}$
$Tl\Gamma_3 \cdot 4H_2O$ = = $[Tl\Gamma_3(H_2O)_2](H_2O)_2$, мол. – триг. бипир., Tl — Г 2.39 (Cl), 2.51 (Br), Tl — OH_2 (акс.) ~2.5
TlI_3↓ = $Tl^+[I_3]^-$
$TlBr_3 \cdot nPy$, n = 2 (триг. бипир.), 3 (окт.), Tl — N ~2.45, Tl — Br 2.53 и 2.64
$[TlBr_2I(POR_3)_2]$
$[TlClBrIL_2]$, мол. – триг. бипир., Tl — Г 2.47 (Cl), 2.56 (Br), 2.65 (I)

TlCl —IBr + L→

$M[TlF_4]$, стр. тип CaF_2
M_3TlF_6, Ba_2TlF_7
MTl_2F_7, M = K – Cs, Tl^I
$HTlCl_4 \cdot 3H_2O$
$(R_4N)_2TlCl_5$, $K_{уст} = 10^{18}$
$M_2[TlCl_5(H_2O)]$, Tl — Cl ~2.49
$M_3[TlCl_6] \cdot 2H_2O$
$M_3[Tl_2Cl_9]$, анион – 2 окт. с общей гранью
$K[TlCl_4]$, анион – тетраэдр, Tl — Cl 2.42
$M[TlBr_4(H_2O)_2]$
$M[TlBr_4]$, Tl — Br ~2.55, $K_{уст} = 10^{24}$
Cs_2TlBr_5; $Cs_3Tl_2Br_9$, в стр. – окт. $[TlBr_6]^{3-}$ и тетраэдры $[TlBr_4]^-$
$Rb_3TlBr_6 \cdot 8/7\,H_2O$
$M[TlI_4]$, крист., темно-красн., анион – тетраэдр, Tl — I 2.72 – 2.84, $K_{уст} = 10^{32}$ [12]

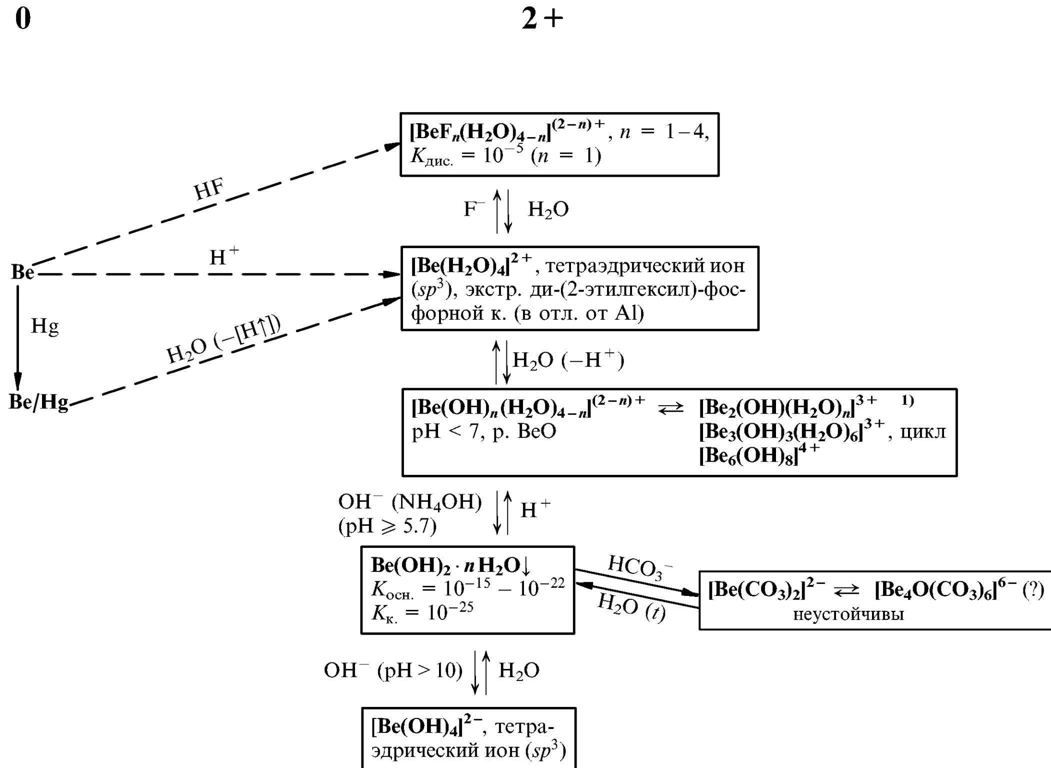
TlГ —Γ_2; $\Gamma_2 + H_2O$→

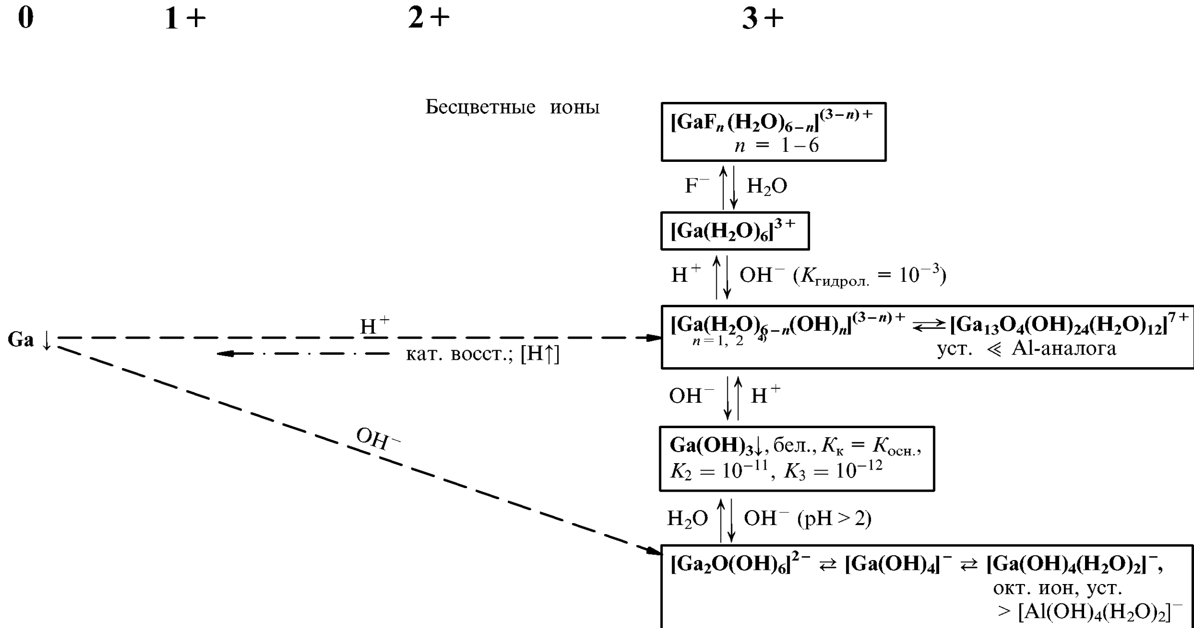
Tl —S (t)→

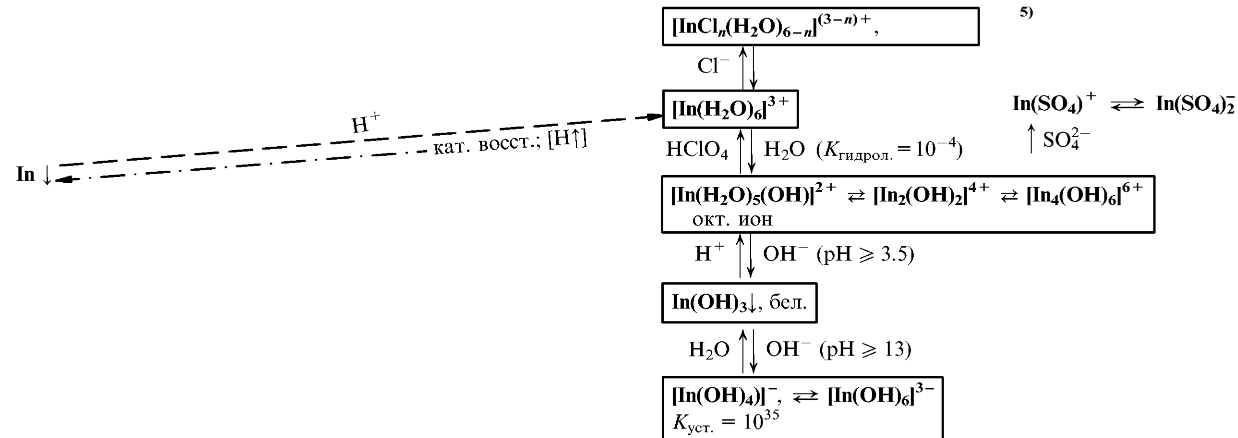
Tl_2S_3, крист., черн., т. пл. 260, р. в HNO_3, $\Delta H = -116$
Tl_2S_5, красн. и черн. формы

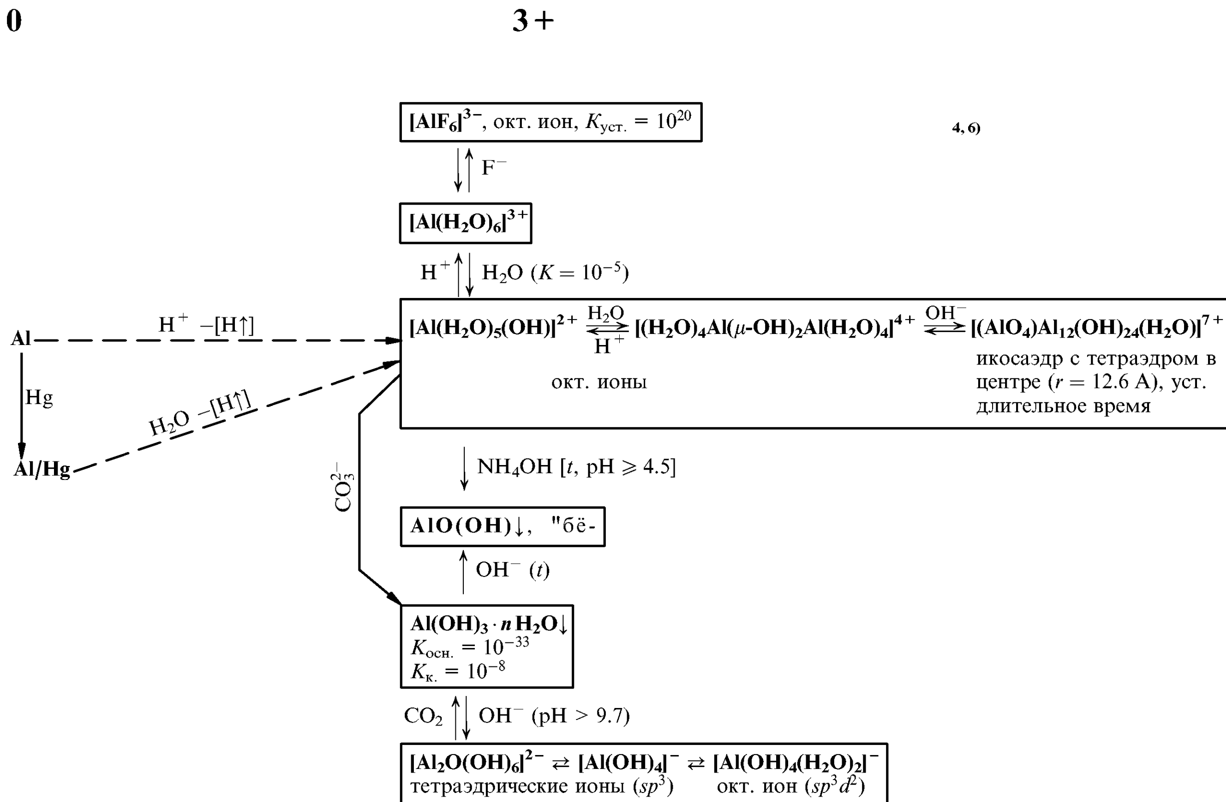
$M[Tl(CN)_4]$, $K_{уст} = 10^{35}$
$LiTlH_4$

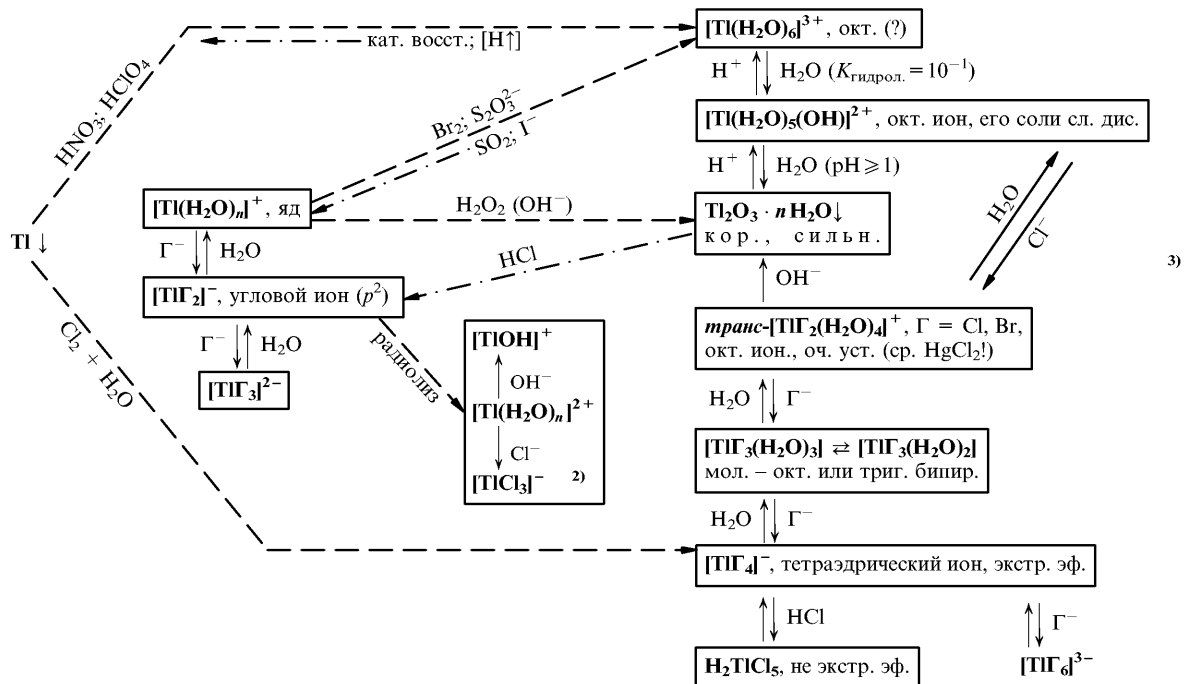
ИОНЫ БЕРИЛЛИЯ, АЛЮМИНИЯ, ГАЛЛИЯ, ИНДИЯ И ТАЛЛИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ











СКАНДИЙ, АКТИНИЙ

	3d	4s	4p	э.о.
Sc^0	↓	↓↑		1.2
	6d	7s	7p	
Ac^0	↓	↓↑		1.0

Радиоактивный ряд Ac ($A = 4n + 3$);

$^{235}_{92}U$("AcU") →(α) $^{231}_{90}Th$ →(β⁻) $^{231}_{91}Pa$ →(α) $^{227}_{89}$**Ac** (21.8 лет) — α (1.2%) → $^{223}_{87}Fr$ · · · ; β⁻ (98.8%) → $^{227}_{90}Th$("RdAc") · · ·
(10^{-9}% в U-рудах)

Ряд Th ($A = 4n$):
$^{232}_{90}Th$ →(α) $^{228}_{88}Ra$ →(β⁻) $^{228}_{89}$**Ac("MsTh₂")** (6.134 ч) →(β⁻, γ) $^{228}_{90}Th$ · · ·

Синтез:
$^{226}_{88}Ra$ (n,γ) $^{227}_{88}Ra$ (41 мин) →(β⁻) $^{227}_{89}$**Ac**, отделяется от др. продуктов распада экстракцией бзл. в виде теноилтрифторацетоната (pH 5.5 – 6.0) или хроматографически

ScF₃, ScCl₃ — Ca; кат. восст. → Sc; Ac₂O₃ — Th (t) → Ac

	Sc	Ac [5]
	мет., серебристо-бел., мягкие	
	с желт. отливом	светится в темноте
d	3.02	10.1
т. пл.	1541	1050
т. к.	~2850	3390
медл. реаг. с H_2O,	пассивируется (HF + HNO_3)	р. в H_2O, оч. реакц. (вследствие радиоактивности)
$E_0 M^{3+}/M_{тв}$ =	−2.08	−2.6
α-, гексаг. пл. упак.,	a = 3.31, c = 5.27	—
↓ 1335°	β-, куб. пл. упак.	
a	4.53	5.31
M — M	3.26	3.76
(сущ. при 20°)		

0(d^3)

$Sc(Dipy)_3$ ← Li (THF) — $ScCl_3$

3 + (d^0)

Sc → O_2 (250°) → **Sc₂O₃**, порошок, бел., $d = 2.75$, т. пл. 2489, р. в конц. к. (t), $\Delta H = -1907$, стр. тип Mn_2O_3 [3]

↑ 460°

ScO(OH), стр. аналог AlO(OH)
↑ 250°
Sc₂O₃ · *n* H₂O↓, гель, бел., р. в к. и конц. щ. (t) —OH^- (160°)→ **Sc(OH)₃**↓, куб. стр. близка ReO_3, ∠ScOSc 143
$K_{осн.}$ $Al(OH)_3$ < $Sc(OH)_3$ < $Ln(OH)_3$

Sc₂O₃ — M_2O_n → Скандаты; Sc(OH)₃ — NaOH (конц.), t → Скандаты; Скандаты — H_2O → Sc(OH)₃

Скандаты [4]
M₃[Sc(OH)₆], · *n* H₂O, Sc — O 2.12; **$M^{II}_3Sc_2(OH)_{12}$**
Na[Sc(OH)₄]; —300°→ **NaScO₂**
M(ScO₂)ₙ, M = M^I, в стр. – каркас окт. [ScO_6], M^{II}, Ln
Ba₃Sc₄O₉

Ac₂O₃, порошок, бел., $\Delta H = -2047$, стр. тип La_2O_3

Ac(OH)₃↓, бел., р. в к., $K_{осн}$ > $Ln(OH)_3$

Sc(ClO₄)₃ [1]
Sc(IO₃)₃, · 2 H₂O, [1]
Sc₂(SO₄)₃, · *n* H₂O, n = 5, 6;
 · **K₂SO₄ · *n* H₂O**, не р. в р-ре K_2SO_4;
 · **Cs₂SO₄ · 24 H₂O**, квасцы (сущ. при 0°)
Sc₂(SeO₄)₃, в стр. – каркас окт. [ScO_6] и тетраэдров [SeO_4], Sc — O 2.07 – 2.13; · **5 H₂O**, изостр. сульфату [2]
Sc₂(TeO₄)₃ · 3 H₂O [1]
Sc₂(CrO₄)₃ · 6 H₂O, крист., оранж.; **Sc(OH)(CrO₄) · H₂O**
ScΓ₃ — N_2O_5 → **Sc(NO₃)₃**; · ***n* H₂O**, n = 2 (т. пл. 50), 3, 4, · **2 Dipy**
Sc(OH)(NO₃)₂ · 3 H₂O
ScHP₂O₇ · 3 H₂O↓; **ScPO₄ · 2 H₂O**, "эгонит"
Sc(H₂PO₄)₃; Sc(PO₃)₃ [9]
Sc^{3+} — CO_3^{2-} + CO_2 (изб.) → **Sc₄(OH)₁₂₋ₙ(CO₃)ₙ · *x* H₂O**↓
Sc(RCOO)₃, в стр. – цепи окт. [11]
Sc₂(C₂O₄)₃ · 5 H₂O↓, не р. в к.
(Sc,Y)₂Si₂O₇, "тортвейтит"; **Sc₂Si₂O₇**, "бефанамит"
ScBO₃, в стр. – окт. [ScO_6] и тр-ки [BO_3], Sc — O 2.12 [15]
[Sc(μ-OH)(H₂O)₅]₂Γ₄ · 2 H₂O, Γ = Cl, Br, к. ч. Sc 7 [14]
ScOF, стр. типа ZrO_2, к. ч. Sc 7, Sc — O (F) 2.07 – 2.27 [14]

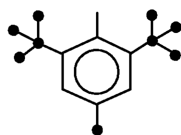
ScF₃ — Sc₂O₃ (> 1000°) → ScOF

[13]	т. пл.	возг.	ΔH	Sc — Γ (г.)	· *n* H₂O, *n* =
ScF₃↓, крист., бц., негигр.	1530	—	−1548	1.93	—
ScCl₃, крист., гигр., р. в сп.	940 (*p*)	965	−941	2.32	6
ScBr₃, гигр., бц.,	960 (*p*)	929	−752	2.47	6
ScI₃	945 (*p*)	910	−552	2.68	6

В стр. ScF_3 – каркас окт., связанных общ. вершинами, $ScΓ_3$ (Γ = Cl, Br, I) изостр. $FeCl_3$, Sc — Cl 2.51 – 2.53, в г. – тр-ки $ScΓ_3$ (d^2s)

ScCl₃ — Sc (950°) → **ScCl**, [6] **Sc₇Cl₁₀**, **Sc₅Cl₈**, **Sc₇Cl₁₂**, в стр. – цепи окт. [Sc_6] с общ. ребрами, Sc — Sc 3.15 – 3.41, Sc — Cl 2.44 – 3.31, $\mu_{эфф.}$ = 1.04

Sc(OH)(NCS)₂ · 11 H₂O, крист., желт.
Sc(NCS)₃ · 2 Dipy
Sc₂S₃, желт., разл. H_2O, полупроводник, черн. – проводник; **Sc₂O₂S**
ScN, т. пл. 2650, не р. в к. и щ., стр. тип NaCl
ScC; Sc₄C₃; ScH₂, стр. тип CaF_2
Sc(OMe)₃, крист., бц., не р. в сп.; **Sc₅O(OPr-*i*)₁₃**, в мол. – тетраг. пирамида [Sc_5]
Sc(OR)₃, р. в C_nH_{2n}, мол. – тр-к, Sc — O ~1.86, [14] R =



Sc(C₅H₇O₂)₃, ацетилацетонат, т. пл. 187, возг. 200 (вак.), не р. в H_2O (ср. Ln)

M[Sc(ClO₄)₄]
MSc₃(OH)₆(SO₄)₂ · 4 H₂O [8]
M[Sc(SO₄)₂], M = Li, K – Cs [8]
M₃[Sc(SO₄)₃], M = H, Na – Cs

M[Sc(CrO₄)₂] · *n* H₂O, M = Na – Cs
M₂[Sc(NO₃)₅], M = K – Cs, [NO] (= "$Sc(NO_3)_3 \cdot 2\,N_2O_4$"), к. ч. Sc 9 (4 NO_3^- – бидентатны, 1 – моно), Sc — O 2.17 – 2.28 [10]
M₃Sc₂(PO₄)₃, M = Li, Na [9]
—CO_3^{2-}→ **M₅[Sc(CO₃)₄] · *n* H₂O; M[Sc(CO₃)₂] · *n* H₂O**, M = Na – Cs, NH₄
—$C_2O_4^{2-}$ (t)→ **M[Sc(C₂O₄)₂]; M₃[Sc(C₂O₄)₃] · 5 H₂O**

MScF₄, M₂ScF₅, M₃ScF₆, KSc₂F₇, в стр. – цепи пентаг. бипир., Sc — F 2.07
Sr₂ScF₇ [12]
K₃ScCl₆; Na₃ScBr₆, ионные проводники [12]

M[Sc(NCS)₄] · *n* H₂O
M₃[Sc(NCS)₆] · *n* H₂O,
M = M^I, [DipyH], экстр. эф.

Ac(NO₃)₃
AcPO₄, · 0.5 H₂O↓

Ac₂(C₂O₄)₃↓
AcOΓ, Γ = Cl, Br
AcOF, стр. тип CaF_2
↑ H_2O (1000°)
AlBr₃ (750°)
AcF₃↓, изостр. LaF_3
AcCl₃, стр. тип UCl_3
AcBr₃, стр. тип UCl_3
AcI₃, возг. вак.

Ac₂S₃, черн., разл. H_2O, изостр. Ln_2S_3

AcH, стр. тип NaCl
AcH₃, изостр. LnH_3

ИТТРИЙ, ЛАНТАН И ЛАНТАНИДЫ (Ln)

Цериевая группа

		4f	5d	6s	э.о.
Лантан	La^0	□□□□□□□	↓□□□□	↑↓	1.08
Церий *	Ce^0	↓↓□□□□□	□□□□□	↑↓	1.08
Празеодим	Pr^0	↓↓↓□□□□	□□□□□	↑↓	1.07
Неодим	Nd^0	↓↓↓↓□□□	□□□□□	↑↓	1.07
Прометий	Pm^0	↓↓↓↓↓□□	□□□□□	↑↓	1.07
Самарий	Sm^0	↓↓↓↓↓↓□	□□□□□	↑↓	1.07
Европий	Eu^0	↓↓↓↓↓↓↓	□□□□□	↑↓	1.01

*) или $4f^1 5d^1 6s^2$
**) или $4f^8 5d^1 6s^2$

Иттриевая группа

		4f	5d	6s	э.о.
Гадолиний	Gd^0	↓↓↓↓↓↓↓	↓□□□□	↑↓	1.11
Тербий **	Tb^0	↑↓↑↓↓↓↓↓↓	□□□□□	↑↓	1.10
Диспрозий	Dy^0	↑↓↑↓↑↓↓↓↓↓	□□□□□	↑↓	1.10
Гольмий	Ho^0	↑↓↑↓↑↓↑↓↓↓↓	□□□□□	↑↓	1.10
Эрбий	Er^0	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↓↓	□□□□□	↑↓	1.11
Тулий	Tm^0	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↓	□□□□□	↑↓	1.11
Иттербий	Yb^0	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓	□□□□□	↑↓	1.06
Лютеций	Lu^0	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓	↓□□□□	↑↓	1.14
			4d	5s	
Иттрий	Y^0		↓□□□□	↑↓	1.11

Синтез Pm:
$^{144}_{60}Nd\ (^{2}_{1}D, n)\ ^{145}_{61}$**Pm**
18 лет
(Пул, Квилл, 1938)
$^{235}_{92}U\ (n)\ ^{147}_{61}$**Pm** + Pu + · · ·
2.62 года
(Маринский, Гленденин, 1947 г.) осколковый элемент в реакторах (0.7 г на 1 кг Pu)

$LnCl_3$ — Ca, кат. восст. → "Мишметалл" (в основном Ce, La)
Ln_2O_3 — La (t) → Sm, Eu, Yb
LnF_3 — Ca, кат. восст. →

	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
Мет., серебристо-бел., пластичные, тускнеют во влажном возд., разл. H_2O (t); р. в к. (за исключением HF и H_3PO_4), парамагн.																
$E^0 M^{3+}/M_{тв}$	−2.38	−2.34	−2.35	−2.32	−2.29	−2.30	−1.99	−2.28	−2.31	−2.29	−2.32	−2.32	−2.32	−2.22	−2.30	−2.37
$E^0 M^{2+}/M_{тв}$	—	—	—	—	—	−2.67	−2.80	−2.64	—	−2.20	—	—	−2.3	−2.8	—	—
	р. в H_2O (20°)	пирофорен					р. в ж. NH_3 (син. р-р)	ферромагн.		ферромагн.				р. в ж. NH_3		горит > 1000°
d	6.17	7.3	6.8	7.0	7.26	7.5	5.3	7.9	8.3	8.5	8.8	9.0	9.3	7.0	9.8	4.58
т. пл.	920	804	935	1024	1180	1072	826	1312	1356	1407	1470	1522	1545	821	1663	1528
т. к.	3450	3450	3510	3080	~3000	1800	1440	3272	3073	2587	2707	2857	1947	1211	3412	3322
	α-, гексаг. пл. упак.					α-, ромбоэдрическая		α-, гексаг. пл. упак.						α-, куб. пл. упак.	α-, гексаг. пл. упак.	
a	3.77	3.68	3.67	3.66	3.65	a = 9.00		3.63	3.60	3.59	3.57	3.56	3.54	5.48	3.51	3.65
c	12.16	11.92	11.83	11.80	11.65	α = 23°13′		5.78	5.69	5.65	5.62	5.59	5.56		5.55	5.73
	↓ 310°	↓ 168°			1)											
	γ-, куб. пл. упак.															
a	5.03	5.16	↓ 798°	↓ 862°		↓ 917°		↓ 1264°	↓ 1317°		↓ 1400°	↓ 1367°		↓ 798°		↓ 1480°
	↓ 868°	↓ 725°														
	β-, куб. (тип α-Fe)															
a	4.26	4.12	4.13	4.13		4.07	4.58	4.06	4.02		3.96	3.94		4.44	3.90	4.11

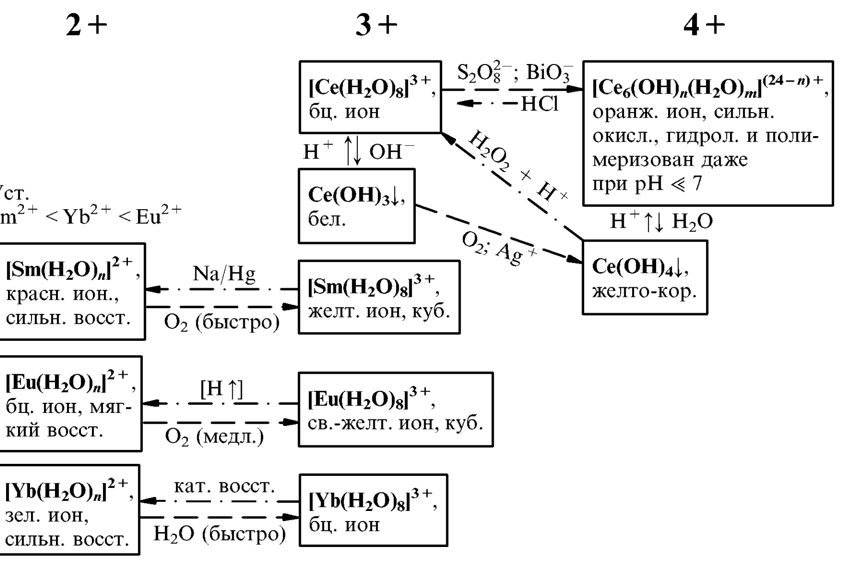
NH₄I (ж. NH₃ −H₂↑) → LnI_2

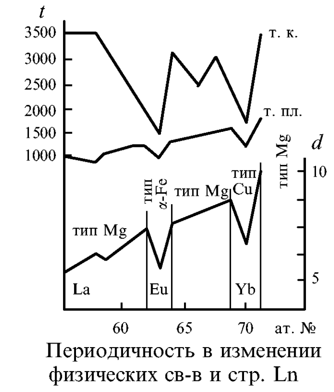
YDipy₃ · 3 Thf

$[Ln(H_2O)_8]^{3+}$ + $H_2O \rightleftarrows$ **$[Ln(H_2O)_7(OH)]^{2+}$** + H^+, куб. ионы,
Ln—OH_2 2.48 (La), 2.41 (Tb), 2.40 (Dy), 2.37 (Er), 2.36 (Tm), 2.34 (Lu) [14]
Ст. гидрол. растет от La к Lu по мере упрочнения связи Ln—OH_2; в том же направлении изменяются радиусы $[Ln(H_2O)_8]^{3+}$ (в противоположность свободным Ln^{3+})

Окраска $[Ln(H_2O)_8]^{3+}$

$\Sigma fe = 7 - n$		n		$\Sigma fe = 7 + n$
La, бц.	(f^0)	**7**	(f^{14})	бц. **Lu**
Ce, бц.	(f^1)	**6**	(f^{13})	бц. **Yb**
Pr, желто-зел.	(f^2)	**5**	(f^{12})	св.-зел. **Tm**
Nd, роз. (тв. – фиол.)	(f^3)	**4**	(f^{11})	роз. **Er**
Pm, роз.	(f^4)	**3**	(f^{10})	св.-желт. **Ho**
Sm, желт.	(f^5)	**2**	(f^9)	св.-зел. **Dy**
Eu, св.-желт.	(f^6)	**1**	(f^8)	св.-роз. **Tb**
Gd бц.	(f^7)	**0**		





Периодичность в изменении физических св-в и стр. Ln

$Y_2Г_3$, Г = Cl, Br, изостр. ZrCl, Y—Y 3.3–3.7, Y—Cl 2.7–2.8
Gd_2Cl_3
Tb_6Br_7
Ln_7I_{12}, Ln = Tb, Er, Lu
Er_7I_{10}, Er_4I_5
В стр. – цепи окт. кластеров $[Ln_6Г_{12}]$, Ln—Ln 3.3–3.8 [23]

2+

Nd^{2+} (f^4), Sm^{2+} (f^6), Eu^{2+} (f^7), Ho^{2+} (f^{11}), Tm^{2+} (f^{13}), Yb^{2+} (f^{14})

EuO, крист., красн., т. пл. 1700, перег. вак.; + $H_2O \longrightarrow H_2\uparrow$ (медл.), стр. тип NaCl.
["SmO" = Sm_2ON; "YbO" = Yb_2OC; "LnO", Ln = La–Sm, Yb, крист., золотистые, с мет. блеском, неуст. на возд., проводники, содержат Ln^{3+}] [8]

Eu_3O_4 = $Eu^{II}Eu_2^{III}O_4$

Ln_2O_3 — C (графит) (1300°) → EuO

$Eu(OH)_2$, · H_2O, р. в H_2O (ср. Sr–Ba!), используется при разделении Ln: изостр. $Sr(OH)_2 \cdot H_2O$ и $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ [8]

Ln_2O_3 — кат. восст. (метод разделения Ln) → $Eu(OH)_2$

$Eu(ClO_4)_2$
$LnSO_4$↓, Ln = Sm (оранж.), Eu (бц., ПР = 10^{-10}, изостр. $BaSO_4$), Yb (желто-зел.); + $H^+ \longrightarrow H_2$ + . . .
$SmCO_3$
$KEu(CH_3COO)_3$, в стр. – ат. Eu с к. ч. 8 и 9
$Eu_3(BO_3)_2$; EuB_2O_4; $Eu_2B_2O_5$; EuB_4O_7, стр. – аналоги боратов Sr
Ln_4OCl_6, Ln = Sm, Yb, ат. O в центре тетраэдра $[Ln_4]$, к. ч. Ln 9 + 1, Ln—Ln ~3.8, Ln—O 2.26, Ln—Cl 2.8–3.5 [22]
Er_3OBr_4

LnF_2↓, Ln = La–Eu, Yb, крист., красн. (Eu – св.-желт.), стр. тип CaF_2, Eu—F 2.51
LnFГ, Г = Cl–I, изостр. PbFCl

13)	$NdCl_2$	$SmCl_2$	$EuCl_2$	$HoCl_2$	$TmCl_2$	$YbCl_2$
	темно-зел.	кор.	бц.	желт.	зел.	желто-зел.
т. пл.	841	859	738	527	720	723
ΔH	−707	−798	−833	—	−712	−709

$\xrightarrow{t}$ Ln + $LnCl_3$;
Стр. $LnCl_2$ типа $PbCl_2$; **$LnCl_2 \cdot 2H_2O$**, изостр. $SrCl_2 \cdot 2H_2O$
$LnBr_2$, Ln = Sm, Eu (т. к. 2204, ΔH = −719), Tm, Dy, Yb, черн.
LnI_2, Ln = Nd, Sm, Eu, Tm, стр. тип CdI_2; + $H_2O \longrightarrow H_2$ + . . .; **H_2O**, в стр. – слои из пар окт., Yb—I 3.13–3.24, Yb—O 2.39 [44]
"LnI_2" = $Ln^{3+}I_2^- e^-$, Ln = La, Ce, Pr, Gd, Dy, крист., с мет. проводимостью, в стр. PrI_2 – кластеры $[Pr_4]$ и $[I_4]$, Pr—Pr 3.87 [2]

$LnГ_3$ — Ca; NH_3 → $LnCl_2$
$LnГ_3$ — Ln; H_2 →

La_2Br_5, черн.
$Pr_2Г_5$, Г = Br, I, к. ч. Pr 7 и 8 (одно- и двухшапочные триг. призмы), Pr—Pr 4.1–4.9, Pr—Br 2.9–3.4
Nd_3Cl_7, стр. аналоги $Nb_6Г_{14}$
Nd_4Br_9; Eu_4Cl_9
Sm_6Br_{13}; $Sm_{11}Br_{24}$; Sm_5Br_{11}, сверхструктура типа CaF_2 [24]
Yb_4F_9↓

$CsLnCl_3$, Ln = Sm, Eu, Tm, Yb; + $H_2O \longrightarrow H_2\uparrow$ + · · ·, стр. тип $BaTiO_3$
MLn_2Cl_5, в стр. – цепи одношапочных призм $[LnCl_7]$ или $[LnCl_8]$, Yb—Cl 2.74–3.13 [22]

$Eu(C_5H_5)_2$
$[Ln(OR)_2]_2 \cdot 2Thf$, Ln = Eu, Yb, R = $C(Bu\text{-}t)_3$, C_6H_2-2,4,6-R′, крист., красн., р. в бзл. [43]

LnS↓, Ln = Sm, Eu, Yb, стр. тип NaCl
[**LaS, CeS** = $Ln^{3+}S^{2-}e^-$, желт., проводники]
Ln_3S_4(Ce,Sm); Ln_2S_3↓, т. пл. ≈2000, стр. (Lu–Yb) типа корунда (к. ч. 6); (Dy–Tm) к. ч. 6 и 7; (La–Sm, Gd–Dy) к. ч. 7 и 8; Ce к. ч. 8 (додекаэдр)
Ln_2S_4; Ln_2O_2S; $La[S_2]$
LnSe, LnTe, полупроводники; **Ln_3Se_4** [16]

$KEu(NH_2)_3$; $Na_2Eu_3(NH_2)_8$ [26]

LnN, LnP, крист., черн., разл. H_2O, стр. тип NaCl, проводники [26]
LnЭ, Э = As, Sb, Bi, уст. к гидрол.

LnC_2, крист., желт., т. пл. ≈2300, стр. тип CaC_2, C—C 1.28, проводники; + $H_2O \longrightarrow C_2H_2 + H_2$ + · · ·
Ln_2C_3 (La–Ho); **Ln_3C** (Sm–Lu)

$LnH_{\leqslant 3}$ (La–Pr), порошки, гигр., разл. 1000, самовоспл. на возд., куб. стр., к. ч. ≈11 (La–Nd), гексаг. стр., к. ч. Ln ≈6 (Sm, Gd–Lu)
LnH_2, металлоподобны, не реаг. с H_2O, стр. тип CaF_2

3+

4+

Ln (кроме Ce, Tb, Pr) — O_2 (воспл. ≈300°) → ; — $H_2O + O_2$ →

Ln_2O_3, крист., тугоплавки, т. пл. ⩾2000, т. к. ≈4300, цвет соответствует Ln^{3+}, $\Delta H = -1791$ (Pm) – 1883 (Er); гексаг. слоистая стр. типа La_2O_3, к. ч. La 7 (одношапочный окт.) (La – Pm), La — O 2.55; монокл. типа β-Sm_2O_3, к. ч. Sm 6 или 7 (Sm – Gd); куб. типа Mn_2O_3, к. ч. 6 (Pm – Lu, Y) [3]

H_2 (>1000°)

H_2O (+Q, "гашение")

LnO(OH), ионные стр., к. ч. Ln 7 (одношапочная триг. призма)

$-H_2O$ (Nd 600, Sm 500, Ho 300, Lu 100°)

$Ln_2O_3 \cdot xH_2O\downarrow$, гели, цвет соотв. Ln^{3+}; $\xrightarrow{(MOH,\ t,\ p)}$ **$Ln(OH)_3\downarrow$**, стр. тип UCl_3 (к. ч. 9), Ln — O 2.43 – 2.54; $Lu(OH)_3$ – искаж. стр. ReO_3 (к. ч. 6), Lu — O 2.24; р. в к., сильн. осн., поглощают CO_2; $K_{осн}$, т. разл., ПР падают от La к Lu

O_2

$Ce_2^{III}(Ce^{IV}O_3)_3 \cdot xH_2O\downarrow$, крист., сине-фиол.

O_2

Ce_7O_{12}	Ce_4O_7, крист., син.	
Tb_7O_{12}	Tb_4O_7, $Tb_{11}O_{20}$, кор.	
Pr_7O_{12-x}	Pr_9O_{16+x}; Pr_6O_{11},	
$Pr_{10}O_{18}$	черно-кор., стр. тип	
$Pr_{12}O_{22}$	CaF_2, разл. 520 [18]	

Ln — O_2 →

H^+ ($-Ln^{3+}$); H_2 (1000°)

$Ce(f^0)$, $Pr(f^1)$, $Nd(f^2)$, $Tb(f^7)$, $Dy(f^8)$

CeO_2, порошок, бел. ($\xrightarrow{t}$ желт.), т. пл. 2700 (*p*), $\Delta H = -1087$, р. только в конц. H_2SO_4 (*t*); + H^+ + H_2O_2 ⟶ Ce^{3+};
(Ce, Th)O_2, "церианит"
PrO_2, крист., черно-кор., разл. 400 (*p* O_2 = 1 атм.); $\Delta H = -1004$; **TbO_2**, корр., разл. 400; LnO_2 – стр. тип CaF_2

O_2(*t*, *p*); [O] (450°)

M_2O_n(*t*)

MO_2 (ж. NH_3) — Ln^{3+}

Надперекиси [12]
$Ln(O_2)_3$, Ln = La, Pr, Nd, Dy
$Nd_2O_2(O_2)$, в стр. – $[NdO_4(O_2)_{2/2}]$, Nd — O ~2.4, Nd — OO 2.50 – 2.65

$CeO_2 \cdot nH_2O\downarrow$, гель, желто-кор., ПР = 10^{-50}, р. в конц. к., оч. сл. в щ.

$Ln(OH)_3 \cdot nH_2O_2 \cdot xH_2O$, Ln = La, Sm, Eu, Lu, уст. La > Lu [7]
Ce(OH)$_3$(OOH), крист., оранж.-красн. (качественная р-ция)
↓ H_2O_2
Ce(OOH)$_4$, оранж.

HNO_3 (конц.); OH^-; H_2SO_4 (конц.)

M_2LnO_3, **$Li_8[LnO_6]$**, Ln = Ce, Pr, Tb
$Li_6Tb_2O_7$, **$M_{16}Tb_3O_{14}$**, в стр. – цепи тетраг. пирамид $[LnO_5]$ или окт.
$BaLnO_3$, стр. тип перовскита;
+ H^+ ⟶ Ln^{3+} + $O_2\uparrow$ [27]

$H_2O_2 + OH^-$ — Ln^{3+}

Лантанаты, Na[Nd(OH)$_4$], MLnO$_2$
$Na_4Ln(OH)_7 \cdot nH_2O$, Ln = Yb, Lu, в стр. – окт. $[Ln(OH)_6]$ [4]

$Ce(ClO_4)_3$, $\xleftarrow{t}$ **· 8H_2O** [31]; **$Ln(ClO_3)_3 \cdot 3H_2O$**, к. ч. (9)La, (8)Yb [31]
$[Ln(H_2O)_9](BrO_3)_3$; **$Ln(IO_3)_3\downarrow$** (Ce – Lu), к. ч. Ln 8 (додекаэдр) минимально р. Gd
$HLa_3(IO_3)_{10} \cdot 7H_2O$; **$HPr(IO_3)_4$**; **$LnH_2IO_6 \cdot 3H_2O$**; $\xrightarrow{t}$ **$LnIO_5$**, **· 4H_2O** [10]
$Ln_2(SO_4)_3$, порошки, гигр., разл. 780 (La), 630 (Ce), хор. р. в H_2O (0°); **· 8$H_2O\downarrow$**, р. падает с *t*, $K_{дис}[Ln(SO_4)]^+ = 10^{-4}$; **· 9$H_2O$** (La, Ce), в стр. – икосаэдры $[LnO_{12}]$; **· 14H_2O** (Ce); **$Pr_2O_2(SO_4)$**, "техазит"; **$Ln_2(SO_3)_3 \cdot 6H_2O$** [33]; **$La_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$**
$Ln(NO_3)_3 \cdot nH_2O$, *n* = 6 (Pr – Nd)(= $[Ln(NO_3)_3(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ к. ч. Ln 10); (La, Ce)(= $[Ln(NO_3)_3(H_2O)_5] \cdot H_2O$, к. ч. Ln 11; Ln — O 2.54 – 2.71); *n* = 5, (Y, Eu, Er); *n* = 1 – 6 (Tb), *n* = 4 (Tm – Lu); *n* = 3 (= $[Yb(NO_3)_3(H_2O)_3]$, к. ч. Yb 9, Yb — O 2.32 – 2.43); *n* = 3.5 (= $[Y(H_2O)_5(NO_3)_2][Y(H_2O)_2(NO_3)_4]$) [43]
$\xrightarrow{t}$ **LnO(NO$_3$)**, т. разл. падают от Ce к Lu; **La(OH)$_2$(NO$_3$)**, **· H_2O**, к. ч. La 9 [32]
$LnPO_4\downarrow$ (Er – Yb), стр. тип $ZrSiO_4$, Ln — O 2.26 – 2.37 [22]
(Ce,La,Y,Th)PO$_4$, "монацит"; **YPO_4**, "ксенотим"; **Nd[P$_5$O$_{14}$]**
$YAsO_4$, "черновит"
(Y,U)[Nb,Ti]$_2$O$_6$, "эвксенит"; **(Na,Ca,Ln)$_2$[(Ti,Nb,Ta)$_2$O$_6$]**, "лопарит"
$Ln_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O\downarrow$, ПР ≈$10^{-20}$ (минимально р. Gd)
$La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$, "лантанит"; **Ce(OH)CO$_3$**; **(Ce,La . . .)FCO$_3$**, "бастнезит"
$Ln(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O\downarrow$, не р. в разб. к. и $(NH_4)_2C_2O_4$ (в отл. от Y и Th)
Ln гр. Ce р. < гр. Y, т. разл. (500 – 600), растет от Ce к Lu
$La(CH_3COO)_3$ $\xrightarrow{NH_4OH}$ **$La(OH)_n(CH_3COO)_{3-n}\downarrow$**, гель, синеет в присутствии I_2
$Be_2Y_2Fe[Si_2O_{10}]$, "гадолинит", "иттербит", содержат Sc, Eu – Lu
$Y_2[Si_2O_7]$, "таленит"

H_2O

Cs[Ce(ClO$_4$)$_4$], **Cs$_2$[Ce(ClO$_4$)$_5$]**, **Cs$_3$[Ce(ClO$_4$)$_6$]** [31]
$M_3[Ln(SO_4)_3]$, (Y, La)
$M_5[Ln(SO_4)_4]$, (La, Pr), к. ч. Ln 10, Ln — O 2.5 – 2.6
$M_4[Y_2(SO_4)_5]$; **$K_8[Y_2(SO_4)_7]$**; **$K_6[Y_4(SO_4)_9]$** [34]
K[Ln(SO$_4$)$_2$] · H_2O, (La – Sm) плохо р., (Eu – Dy) средне р., (Tb – Lu, Y) хор. р.
M[Ln(SO$_4$)$_2$(H$_2$O)$_3$](H$_2$O), (Pr, Sm), к. ч. Ln 9 [20]
$M_2[Ln(NO_3)_5]$, M = M^I, [NO], к.ч. Ln 10; **$Li_3[Ln(NO_3)_5]NO_3$**
$M_3[Ce(NO_3)_6]$, анион – икосаэдр; **$M_3[Nd_2(NO_3)_9]$**
$M_2[Ln(NO_3)_5(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$, (La – Sm), к. ч. Ln 12 (икосаэдр), р. растет от La к Gd; **$K_3Ce_2(NO_3)_9$** [17]
$Mg_3[Ln_2(NO_3)_{12}] \cdot 24H_2O$; **$M_2[Ln(NO_3)_5] \cdot H_2O$** (Pr, Sm);
Cs[Ln(NO$_3$)$_4$(H$_2$O)$_2$] (Nd – Tm); **$M_5[Nd_2(NO_3)_{11}] \cdot H_2O$** [17] [35]
$K_3[Ln(NO_2)_6]$
$M_3Ln(PO_4)_2$; **$M^ILn[P_4O_{12}]$**, к. ч. Yb 7, Nd – 8;
$K_2Nd[P_5O_{15}]$; **$KLa_2(PO_3)_7 \cdot 10H_2O$** [36]
$CsLn(PO_3)_4$, к. ч. Ln 8 (антипризма)
M[Ln(CO$_3$)$_2$] · nH_2O, слои додекаэдров $[Ln(CO_3)_5(H_2O)_3]$
$M_3[Ln(CO_3)_3] \cdot 6H_2O$; **$M_5Ln(CO_3)_4 \cdot nH_2O$** [37]
$K_3[Y(C_2O_4)_3] \cdot 9H_2O$; **$[MZn(H_2O)_n](C_2O_4)_2 \cdot H_2O$** [37]

$K_5Ce_2(SO_4)_6 \cdot H_2O$ [29]
$H_9Ln_3^{III}Ce_6^{IV}(SO_4)_{27} \cdot 72.2H_2O$
Ln = La – Tb, крист., желт. [29]

$Ce(ClO_4)_4$; **$CeHIO_6 \cdot 3H_2O$** [10]
$Ce(SO_4)_2$, порошок, желт., разл. 350, хор. р. в H_2O, не р. в конц. H_2SO_4;
· nH_2O, *n* = 12, 8, 4, крист., оранж.; в стр. – антипризмы Архимеда $[Ce(H_2O)_4(SO_4)_{4/2}]$, Ce — O 2.29 – 2.39
$CeOSO_4 \cdot H_2O$; **$Ce_2(OH)_2(H_2O)_4(SO_4)_3$** [28]
$Ce(OH)(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$, крист., красн. [6] (р-р желт.)
[CePhen$_4$](NO$_3$)$_4$
$Ce(HPO_4)_2\downarrow$, не р. в 4 н HNO_3 (ср. Zr!)
CeP_2O_7; **$Ce(HAsO_4)_2 \cdot 2H_2O$**
$Ce_2(CO_3)(OH)_2\downarrow$, красн.
$Ce(CH_3COO)_4$, крист., красн.
$Ce_6O_4(OH)_4(CH_3COO)_{12}$ [30]

$O_2 + H_2O$ ($-H_2O_2$); глюкоза — Ce(OH)CO$_3$

HNO_3; Na_2CO_3

$K_8[Ce_2(SO_4)_8] \cdot 4H_2O\downarrow$, крист., оранж.
$(NH_4)_6[Ce(SO_4)_5] \cdot 2H_2O$, крист., красн.

$M_2[Ce(NO_3)_6]$, M = M^I, $M^{II}/2$ (· 8H_2O, крист., красн.); Н (экстр. из р-ров в HNO_3 – ТБФ),
$K_2Ce(PO_4)_2 \cdot H_2O$

$Na_6[Ce(CO_3)_5]$, желт., **· 12H_2O**, к. ч. Ce 10, все CO_3^{2-} бидентатны (ср. Th!), Ce — O ~2.43 [15]

H_2O_2

$Ce_2(CO_3)_2(O_2)\downarrow$, темно-красн.
$M_8[(CO_3)_3Ce]_2(O_2)_2 \cdot nH_2O$, M = Na (*n* = 18, 30), K (12), оранж., 2 гр. $[O_2]$ – мост., CO_3 – бидентатны, к. ч. Ce 8, O — O 1.45, Ce — OO 2.35, Ce — OC 2.44 [19]

$LnOГ\downarrow$, стр. тип CaF_2 или PbFCl; **LnCl(OH)$_2$**, в стр. – слои из 8-мивершинников [39]

$-H_2O$ + $NH_4Г$ (*t*, вак.)

H_2 (300°)

	т. пл. La	т. пл. Lu	т. к. La	т. к. Lu	$-\Delta H$ [40] La	$-\Delta H$ Lu	Ln — Г (г.) La	Ln — Г (г.) Lu	· nH_2O, *n* =
$LnF_3\downarrow$	1430 – 1184		2330 – 2230		1727 – 1702		2.22 – 2.04		4; 1↓, не р. в 3М HNO_3
$LnCl_3$	862 – 925		1750 – 1480		1070 – 954		2.59 – 2.41		6; 7; 8; 9; 15 (Yb)
$LnBr_3$	786 – 960		1780 – 1410		997 – 795		2.74 – 2.56		6 (Sm, Gd); 7 (La); 9 (Er, Y)
LnI_3	779 – 1048		1580 – 1210		700 – 556		2.98 – 2.77		9 (La – Ho); 8 (Er – Lu, Y); 6 (La – Lu)

$LnГ_3$, крист., гигр., р. в сп. (Г = Cl – I). Стр. LnF_3 (La – Ho) типа LaF_3 ("тисонита"): гексаг. слоистая, к. ч. La 11 (триг. призма с 5 шапками), La — F ~ 2.45 (7 ат. F), 2.64 (2 F) и 3.00 (2 F); (Sm – Lu) – типа YF_3, ромб., к. ч. Y 9 (трехшапочная призма), Y — F ~2.3 (8 F); 2.6 (1 F), образ. аномальные тв. р-ры с CaF_2;
(Ca,Y,Ce)F$_n$, *n* = 2 – 3, "иттрофлюорит"; $LnCl_3$ (La – Gd) и $LnBr_3$ (La – Pr) изостр. UCl_3 (к. ч. 9); $LnCl_3$ (Dy – Lu, Y) изостр. $AlCl_3$ (к. ч. 6); $LnBr_3$ (Nd, Sm) и LnI_3 (La – Nd) изостр. $PuBr_3$ (к. ч. 8); (Sm – Lu) и $LnBr_3$ (Dy – Ho) – изостр. BiI_3. В г. – тр-ки или пирамиды, ∠ГLnГ растет от Lu к La (110 – 114°)
$LnCl_3 \cdot 6H_2O$ = $[LnCl_2(H_2O)_6]Cl$; **$LnCl_3 \cdot 7H_2O$** = $[Ln_2Cl_2(H_2O)_{14}]Cl_4$
$ErCl_3 \cdot 7Thf$ = $[ErCl_2Thf_5]^+[ErCl_4Thf_2]^-$ [21]

t($-F_2$)

F_2 (400°); KrF_2 (20°); F_2 (400°)

	т. разл.	ΔH
$CeF_4\downarrow$, крист., бц.	800	−1962
PrF_4, крист., бц.	250	−1705
TbF_4, крист., желт.	550	—

Стр. LnF_4 типа ZrF_4, в г. – тетраэдр, Ce — F 2.03;
$LnF_4\downarrow$ + H_2O $\xrightarrow{t}$ LnF_3 + HF + O_2 [11]

$Tb^{III}(Tb^{IV}F_5)_3$ ← *t*

M_2LnF_5, к. ч. Ln 7 [5]
M_3LnF_6, анион – окт., (уст. Lu > La)
$MLnF_4$, Ln = La – Tb, стр. тип. CaF_2
$RbLn_2F_7$; **$BaLn_2F_8$**, в стр. – слои из антипризм $[LnF_8]$
MLn_3F_{10}, **$M_3Ln_2F_9$**, Ln = Dy – Lu, Y
$(NH_4)_3Ln_2F_9 \cdot H_2O$
$(NH_4)_2Ln_3F_{11} \cdot H_2O$
K_3LnCl_6; **$Cs_3LaCl_6 \cdot 4H_2O$**, **$BaPrCl_5$**
$M_3Ln_2Cl_9$, M = Cs, PyH
Li_3CeBr_6, **M_3TmBr_6**, **$M_3Tm_2Br_9$** [5]

F_2(*p*); XeF_2

$LiCeF_5$, **Li_4CeF_8**, **M_2LnF_6**, **$M_7Ln_6F_{31}$**,
M = Na – Cs, Ln = Ce – Nd, Tb – Dy, Tm, бц., к. ч. Ln = 7 – 9
Cs_3LnF_7, Ln = Nd, Tb, Dy;
+ H_2O $\xrightarrow{90°}$ O_2 + …
M_2CeCl_6, M = Rb, Cs, $[R_4N]$, оранж., анион – окт., Ce — Cl 2.59 – 2.62;
+ H_2O ⟶ Ce(III) + $O_2\uparrow$ …
$H_2CeCl_6 \cdot 4Diox$, крист., оранж.

$LnI_3 \cdot (I_2)_n \cdot 6L\downarrow$, L = ε-капролактам, *n* = 1 – 5, крист., кор., р. в ROH, ац., $CHCl_3$ [9]
$Ln(NCS)_3 \cdot 7H_2O$, хор. р. в H_2O
$[Ln(OR)_3]_\infty\downarrow$, R = Me, Et, *n*-Pr …
$Ln_5O(OPr\text{-}i)_{13}$, р. в орг. р-рителях, мол. – тетраг. пирамида, ат. O – в центре [42]

Ln — ROH ($HgCl_2$); NH_3(*p*) + Cs

$Cs_2[Nd(N_3)_5]$, к. ч. Nd 8, Nd — N 2.46 – 2.64 [41]

$M_3[La(NH_2)_6] \cdot NH_3$; **$M_4[La(NH_2)_7] \cdot NH_3$**; **$M[La_2(NH_2)_7]$**
$Cs_3[Ln_2(NH_2)_9]$, (Ln = Ce – Sm), анион – 2 окт. с общ. гранью, Ln — Ln 3.7 – 3.6 [38]

$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ — ROH + NH_3

$Ce_4O(OR)_{13} \cdot ROH$ оранж.-кор. крист. [30] ← *hν*-B

Ce(OR)$_4$, крист., желт., гигр., разл. 200, возг. (R = *t*-Bu), ст. ассоциации в бзл. 5 – 6 [30]
$CeCl_3(OPh)$

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ Ln

1. **Ионообменная хроматография**: сорбция **Ln^{3+}** на катионитах (в колонках) и элюирование р-рами комплексообразователей – оксикислот и комплексонов. Первым вымывается Lu, образующий наиболее крупный из $[Ln(H_2O)_8]^{3+}$, наименее прочно связанный с катионитом, La^{3+} вымывающийся последним, образует наименее прочный комплекс с элюентом.
2. **Селективная экстракция** $Ln(NO_3)_3$ из кислых р-ров трибутилфосфатом. Экстракционная способность растет от La к Lu. Предварительно Ce отделяют от других Ln одним из следующих методов:
а) Ln^{3+} + OH^- + O_2 ⟶ $Ce(OH)_4\downarrow$ + $Ln(OH)_3\downarrow$
↓ HNO_3 (разб.)
Ln^{3+} + $Ce(OH)_4\downarrow$ (р. в конц. HNO_3)
б) Экстракция $H_2[Ce^{IV}(NO_3)_6]$ эф. или $[OP(OBu)_3]$ в керосине из р-ров в HNO_3 (Ln^{3+}, не склонные к окисл., остаются в водной фазе).

		ns	np	nd	э.о.
Магний	Mg^0	3s ↓↑	3p	3d	1.2
Кальций	Ca^0	4s ↓↑	4p	4d	1.0
Стронций	Sr^0	5s ↓↑	5p	5d	1.0
Барий	Ba^0	6s ↓↑	6p	6d	0.9
Радий	Ra^0	7s ↓↑	7p	7d	0.9

Образование Ra при радиактивном распаде:

$^{232}_{90}Th \xrightarrow{\alpha} {}^{228}_{88}$**Ra**$(MsTh_1) \xrightarrow{\beta^-} {}^{228}_{89}Ac \xrightarrow{\beta^-,\gamma} {}^{228}_{90}Th \xrightarrow{\alpha,\gamma} {}^{224}_{88}$**Ra**(ThX) (ряд Th); 6.7 лет; 3.64 сут.

$^{238}_{92}U \xrightarrow{\alpha} \cdots {}^{230}_{90}Th \xrightarrow{\alpha,\gamma} {}^{226}_{88}$**Ra** $\longrightarrow \cdots$ (ряд U – Ra); 1617 лет

$^{235}_{92}U \xrightarrow{\alpha} \cdots {}^{227}_{90}Th \xrightarrow{\alpha,\gamma} {}^{223}_{88}$**Ra**(AcX) $\longrightarrow \cdots$ (ряд Ac); 11.3 сут.

Выделение ^{226}Ra из U-руд ($\approx 10^{-5}$%): 1) соосаждение с $BaSO_4\downarrow$; 2) р. в комплексонах; 3) дробная кристаллизация или хроматографи-

MgO + CaO (из "доломита") — Si [1200°, $-Ca_2SiO_4$] → Mg

MgO — C (> 2000°) → Mg

MO — Al [1200°, $-M(AlO_2)_2$] → Ca, Sr, Ba

MCO_3 — t ($-CO_2$) → MO

Mg	Щелочноземельные металлы Ca	Sr	Ba	Ra
мет., бел., блестящие				мягкие
бел.	бел.	св.-желт.	бел.	бел.
на поверхности тончайшая пленка MgO	окисляются возд., хим. акт. Ra ≫ Mg			светится в темноте
диамагн.				парамагн.
d 1.74	1.54	2.69	3.6	≈6
т. пл. 651	851	1000 [10]	727	969
т. к. 1107	1482	1390	1860	1536
$E_0 M^{2+}/M_{тв}$ −2.34	−2.84	−2.89	−2.90	−2.92
р. в разб. к. (кроме HF), $NH_4X (\to H_2 + NH_3)$, RΓ(→RMgΓ)	реаг. с H_2O, сп., р. в ж. NH_3 ($<M^I$) α-, куб. пл. упак. a 5.56; M—M 3.94; 464° ↓	6.05; 4.30; ↓ 250°		
Гексаг. пл. упак. (стр. тип Mg), ат. – в узлах гексаг. ячейки и в центрах 3-х из 6-ти триг. призм, к. ч. 12 (гексаг. аналог кубооктаэдра)				
M—M = a 3.20; c 5.20	β- 3.98; 6.52	β- 4.31; 7.05; ↓ 605°; γ-, куб (тип. α-Fe); a = 4.84; M—M 4.19	5.02; 4.44	5.15; 4.53

M → **Легкие сплавы Mg:** [Mg + Al (⩽10%) + Zn (⩽4%) + Mn (⩽1.7%)] – "электрон"; [5–30% Mg + Al] – "магналий", тв. > Al

NH_3 (г., ж.) → **$[M(NH_3)_6]$**, крист., золотистые, с мет. блеском, проводники, воспл. на возд., разл. 12 (Ca), 4 (Sr), −3 (Ba), уст. > $[M^I(NH_3)_6]$; **[BaDipy$_4$]**, разл. на возд.

$Ra(N_3)_2$ — (200°, $-N_2$) → Ra

MCl_2 — кат. восст. (l); Na → M

M — O_2 (t, Mg – бел. вспышка; Ca – оранж. пламя; Sr и Ra – красн.; Ba – желто-зел.) → MO

M — H_2O ($-H_2$) → $M(OH)_2$

	MgO	CaO	SrO	BaO	RaO
	крист., бц., гигр.				
	"периклаз"	"известь"			
т. пл.	2850	2614	2430	1923	—
т. к.	3600	2850	—	≈2000	—
ΔH	−598	−636	−590	−556	−544

В стр. типа NaCl, M—O 2.11 (Mg), 2.40 (Ca), 2.57 (Sr), 2.77 (Ba); в г. – мол. MO, M—O 1.75 (Mg), 1.94 (Ba), μ = 8.0 (Ba), 8.9 (Sr). MgO – хим. инертна после прокаливания; **$Ba_{1\pm x}O$**, крист., красн.

MO ⇅ t, H_2O (кроме MgO)

	$Mg(OH)_2\downarrow$	$Ca(OH)_2\downarrow$	$Sr(OH)_2\downarrow$	$Ba(OH)_2$	$Ra(OH)_2$
	"брусит"	"портландит"			
т. пл.	—	—	450	408 с разл.	—
разл.	350	580	710 (?)	—	—
ПР	10^{-11}	10^{-5}	10^{-4}	р. в H_2O	р. > $Ba(OH)_2$
			$\cdot nH_2O$, n = 8, 1	$\cdot nH_2O$, n = 8 (т. пл. 95, разл. 125), 3, 2 (220), 1 (375)	
$K_{осн.2}$	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^{-1}	
	Стр. тип CdI_2		В стр. $Sr(OH)_2$ к. ч. Sr 7 (триг. одношапочная призма)		
M—O	2.10	2.37			
			В стр. $M(OH)_2 \cdot nH_2O$ к. ч. M 8		(антипризма), M—O

$M(OH)_2$ ⇅ H_2O; NaOH (65%) (100°) → **$Na_2[Mg(OH)_4]$; $Ba_2[Mg(OH)_6]$; MgO · 3K_2O** = "K_6MgO_4", двойной окисел, в стр. – тетраэдры $[MgO_4]$ [4]

MO — O_2 (Ba < 600°, H_2O); (Sr, $125 \cdot 10^8$ Па) → ; ← > 600°

$M[O_2]$, перекиси, крист., бц., диамагн., стр. тип CaC_2, O—O 1.49, сильн. окисл.

	$MgO_2\downarrow$(?)	CaO_2	SrO_2	BaO_2
разл.	20	380 (взр. 275)	480	750 (т. пл. 450)
ΔH	−623	−652	−640	−632
		$\cdot 8H_2O\downarrow$	$\cdot 8H_2O\downarrow$ разл. ≈100; $\cdot nH_2O_2$	$\cdot 8H_2O$
		n = 0.5, 2	n = 1, 2	n = 1, 2

$M(OH)_2$ ⇄ H_2O_2 / $-H_2O$ → $M[O_2]$

$M[O_2]$ ⇄ O_2 (p, t) / $-O_2$

$M[O_2]_2$, надперекиси, M = Mg, Sr, Ba, крист., желто-зел., парамагн., разл. −30 (Mg); 50 (Ba); + $H_2O \longrightarrow H_2O_2 + O_2 + M(OH)_2$ [11]

$M[O_3]_2$, M = Sr, Ba, озониды [3, 11] — −70° ($-O_2$) → $M[O_2]_2$

$M[O_2]$ — O_3 (фреон) → $M[O_3]_2$

$MgCl_2$ — N_2O_4 →

$Mg(NO_3)_2$, разл. > 300, $\xleftarrow{t}$ **N_2O_4** [5]; $\cdot nH_2O$, n = 6 т. пл. 95, разл. 100, р. в сп., "нитромагнезит"), 2 (т. пл. 129)
$M(NO_3)_2$, т. пл. 561 с разл. (Ca), 570 (Sr), 592 (Ba, "нитробарит"), Ra (?); $\xrightarrow{t}$ $M(NO_2)_2$ + O_2 ⟶ NO_2 + MO; в стр. – кубооктаэдр (Sr, Ba), M—O 2.77 (Sr), 2.91 (Ba), $\cdot nH_2O$, n = 4 (Ca, т. пл. 43, р. в сп., ац., "нитрокальцит"; Sr, т. пл. 31 с разл.), 3 (Ca, т. пл. 51), 2 (Ba, разл. 12), 1 (Ca – Ba, разл. ≈100)
$M(NO_2)_2$, разл. 240 (Sr), 217 (Ba), Ra; $\cdot nH_2O$, р. в сп., n = 4 (Ca, разл. 44), 1 (Ca, Sr, Ba, разл. > 100)
$K_2Ba(NO_2)_4$, сегнетоэластик
$MN_2O_2 \cdot nH_2O\downarrow$, n = 5 (Sr), 4 (Ba)

$K_2[Ba(NO_3)_4]$, неуст. комплекс

$M(HCO_3)_2$, р. (M = Mg, Ca обусловливают "временную" жесткость H_2O)
t ⇅ CO_2
$MgCO_3\downarrow$, "магнезит", разл. 350; $\cdot nH_2O$, n = 2 ("баррингтонит"), 3 ("несквегонит"); 5 ("лансфордит"), + H_2O ⟶ **$Mg_2(OH)_{4-2n}(CO_3)_n \cdot mH_2O\downarrow$**, n = 1, m = 3, "артинит", ПР = 10^{-12}, р. в NH_4X
$\cdot$ **$M^I_2CO_3$**, M^I = K, NH_4, Ca/2 ("доломит")
$Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$, "гидромагнезит"
$CaCO_3\downarrow$, "кальцит" [т. пл. 1340 (10^8 Па)]; "арагонит"; различаются взаимным расположением M^{2+} и CO_3^{2-}, разл. 825, ПР = 10^{-9}; $\cdot nH_2O\downarrow$, n = 6, 3, 1, 0.65
$SrCO_3\downarrow$, "стронцианит", разл. 1350, т. пл. 1497 (p), ПР = 10^{-9}
$BaCO_3\downarrow$, "витерит", разл. 1450, т. пл. 1740 (p), ПР = 10^{-9}
$RaCO_3\downarrow$
"Магнезит" и "доломит" изостр. "кальциту"; "стронцианит", "витерит" и $RaCO_3$ – "арагониту"
$M(CH_3COO)_2$, т. пл. 323 с разл. (Mg), 450 (Ba, в стр. – одношапочная квадратная антипризма $[BaO_8]$, Ba—O 2.7–3.2 и тетраэдры $[Ba_4]$); $\cdot nH_2O$, n = 4 (Mg, т. пл. 80); 1 и 2 (Ca), 0.5 (Sr), 3 и 1 (Ba), хор. р., сл. дис.
$SrH(CH_3COO)_3 \cdot 2H_2O$, додекаэдр, Sr—O ≈2.55
$M(HCOO)_2$, $\cdot$ **2H_2O** (M = Mg—Sr), р. в H_2O
$MC_2O_4 \cdot nH_2O\downarrow$, n = 2 (Mg), 3, 2 ("уэдделит") и 1 ("уэвеллит") (Ca), 1 (Sr), 0 (Ba); ПР = 10^{-4} (Mg), 10^{-9} (Ca), $6 \cdot 10^{-8}$ (Sr), 10^{-7} (Ba), $K_{дис} = 10^{-3}$

MgC_2O_4 — $(NH_4)_2C_2O_4$ → **$(NH_4)_2[Mg(C_2O_4)_2]$**

$Mg(ClO_4)_2$, "ангидрон", т. пл. 246, разл. 382, хор р. в сп., эф., $\cdot$ **6H_2O**, т. пл. 147; **$M^I[Mg(ClO_4)_3]$** [15]
$M(ClO_4)_2$, M = Ca, Sr ($\cdot H_2O$), Ba (разл. 505), $\cdot nH_2O$, n = 3, крист., бц., оч. гигр. (сильн. осушители), хор. р. в H_2O, в стр. – икосаэдры $[BaO_{12}]$, Ba—O 2.92 и 3.03; n = 1 [15]
$M(ClO_3)_2$, разл. 120 (Sr), т. пл. 414 (Ba); $\cdot nH_2O$, n = 6 (Mg), 2 (Ca), 8 (Sr), 1 (Ba), оч. хор. р. в H_2O
$Ca(ClO)_2$; $\cdot$ 3H_2O; $\cdot$ 1/3 $Ca(OH)_2 \cdot xH_2O$, "белильная известь"
$Ba(ClO)_2$, разл. 235
$M(BrO_3)_2 \cdot nH_2O$, n = 6 (Mg), 1 (Ca, Sr – хор р.; Ba↓), разл. > 200
$Mg(IO_3)_2$, $\cdot nH_2O$, n = 4, 1, разл. 210, хор. р. в H_2O;
$M(IO_3)_2\downarrow$, крист., бц., ПР = 10^{-6} (Ca, "лаутарит"), 10^{-13} (Sr), 10^{-9} (Ba, $\cdot nH_2O$, n = 1, 2), 10^{-14} (Ra)
$Ba_5(IO_6)_2$; $M_2I_2O_9 \cdot nH_2O\downarrow$, M = Ca (n = 8); Ba (n = 3) [14]

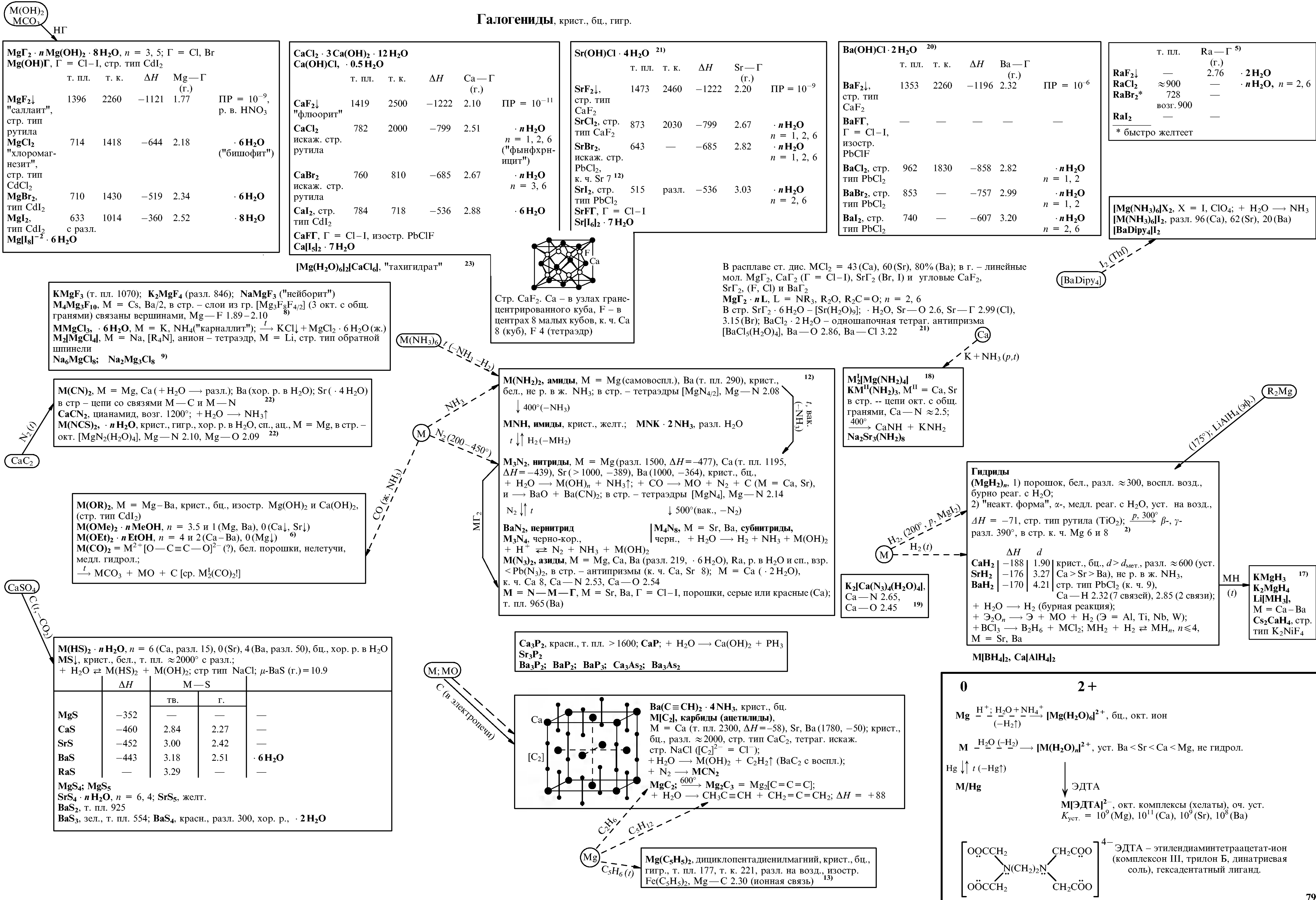
$MgSO_4$, т. пл. 1185 с разл. ("арканит"), $\xleftarrow{200°}$ $\cdot nH_2O$, n = 1 ("кизерит"), 2 ("сандерит"), 4, 5, 6 ("тетра-", "пента-", "гексагидрит"), 7, "горькая соль" ("эпсомит");
$\cdot$ **$K_2SO_4 \cdot nH_2O$**, n = 6 ("шенит"); 4 ("леонит")
$\cdot$ **$(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ = $(NH_4)_2[Mg(H_2O)_6](SO_4)_2$** [24]
$CaSO_4\downarrow$, т. пл. 1450, "ангидрит", $\xrightarrow{163°}$ $\cdot$ **0.5H_2O** $\underset{H_2O}{\overset{100°}{\rightleftarrows}}$ $\cdot$ **2$H_2O\downarrow$**, "гипс", ПР = 10^{-5}, K = 10^{-3}
$\cdot$ **M_2SO_4**, M = H, K ($\cdot H_2O$, "сингенит"), NH_4, Na ("глауберит"), р. в H_2O
$MSO_4\downarrow$, M = Sr [т. пл. 1500 ($6 \cdot 10^6$ Па), разл. 1580, ПР = 10^{-7}, "целестин"]; Ba [т. пл. 1580 с разл., ПР = 10^{-10}, "барит" ("тяжелый шпат")]; Ra [ПР = 10^{-12}]; р. в ЭДТА (см. табл. ионов) [16]
$MSO_3 \cdot nH_2O\downarrow$, n = 6 (Mg), 2, 4 (Ca), 0 (Sr, Ba)
$MS_2O_3 \cdot nH_2O$, n = 6 и 3 (Mg, Ca, хор. р. в H_2O); 5 и 1 (Sr, мало р.), 1 и 2 (Ba↓)
$MS_2O_6 \cdot nH_2O$, n = 4 (Ca, Sr), 2 (Ba), хор. р. в H_2O
$MSeO_4 \cdot nH_2O$, n = 6 (Mg, хор. р.), 2 (Ca, р.), 0 (Sr↓, Ba↓, Ra↓)
$MTeO_4\downarrow$, M = Ca (т. пл. ≈1000); Ba, Ra
$MCrO_4 \cdot nH_2O$, крист., желт., n = 7 (Mg, оч. хор. р.), 2 (Ca, р.), 0 (Sr↓, ПР = 10^{-5}; Ba↓, Ra↓, ПР = 10^{-10})
$MCr_2O_7 \cdot nH_2O$, n = 3 (Sr), 2 (Ba), крист., красн., хор. р. в H_2O

$Mg_2(PO_4)(OH) \cdot 3H_2O$, "ковдорскит", в стр. – слои окт., Mg—O 1.99–2.23
$M_3(PO_4)_2\downarrow$, аморф., т. пл. 1357 (Mg), 1670 (Ca), 1727 (Ba); $\cdot nH_2O$ (Mg, n = 22, 8 "бобьерит", 4; Ca, n = 4, 5); ПР = 10^{-24} (Mg), 10^{-26} (Ca), 10^{-28} (Sr), 10^{-23} (Ba)
$M(NH_4)PO_4$, $\cdot nH_2O$, крист., бел., n = 6 (Mg), 7 (Ca)
$Ca_5[PO_4]_3(F,Cl,OH)$, "апатит"; **$Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$**
$MHPO_4 \cdot nH_2O\downarrow$, n = 3, 7 (Mg, "ньюберит", "фосфорросслерит"); 2 (Ca, "брушит", ПР = 10^{-6}); 0 (Sr, 10^{-6}, Ba, 10^{-7})
$M(H_2PO_4)_2$, $\cdot nH_2O$, n = 6, 2 (Mg), 1 (Ca, Ba), 0 (Ca, Ba) (см. также Табл. "Фосфор")
t ($-H_2O$) ↓
$M_2P_2O_7\downarrow$, т. пл. 1383 (Mg), 1230 (Ca), $\cdot nH_2O$, n = 6, 3 (Mg), 5 (Ca)
$M_3(AsO_4)_2 \cdot nH_2O$, n = 8 (Mg, "хернезит"); 3 (Ca); 0 (Ba↓, аморф., т. пл. 1605)
$M(NH_4)AsO_4 \cdot 6H_2O\downarrow$, M = Mg, Ca, крист.
$MHAsO_4 \cdot nH_2O$, n = 7 (Mg, хор. р., "росслерит"); 1↓ (Sr, Ba)
$M(AsO_3)_2\downarrow$, n = 4 (Sr), 0 (Ba, разл. 500)
$M_2As_2O_7$, M = Sr, Ba (разл. 800) [7]

$M(OH)_2$ — CO ($-H_2$, 400°) →

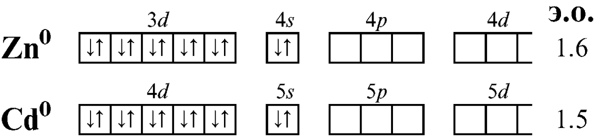
Mg_2SiO_4, "форстерит"; **$(Mg,Fe)_2SiO_4$**, "оливин", зел., в стр. – сетка тетраэдров $[SiO_4]$ и окт. $[MO_6]$
nMg_2SiO_4 · $Mg(F,OH)_2$, n = 1 ("норбергит"), 2 ("хондродит"), 3 ("гумит"), 4 ("клиногумит")
$Mg_2Si_2O_6$, "энстатит" (пироксен)
$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, "тальк"
$CaMg(SiO_3)_2$, "диопсид"
Ca_2SiO_4, "ларнит"; $\cdot nH_2O$, "гиллебрандит"
$CaSiO_3 \cdot nH_2O$, "соланит"
$Ca_3[Si_2O_7]$, "ранкинит"
$Ca_3[Si_3O_9]$, "волластонит" (пироксен)
$Ca_3[Si_2O_5]_3 \cdot nH_2O$, n = 6 ("окенит") 2 ("трускотит")
$BaSiO_3$, $\cdot$ **6H_2O**
$RaSi_2O_5$ [5]

$M[SiF_6]$, M = Mg ($\cdot 6H_2O$, хор. р. в H_2O); Ca ($\cdot 2H_2O\downarrow$), Sr ($\cdot 2H_2O\downarrow$); Ba↓



Галогениды, крист., бц., гигр.
M(OH)₂, MCO₃ — НГ
MgГ₂ · nMg(OH)₂ · 8H₂O, n = 3, 5; Г = Cl, Br
Mg(OH)Г, Г = Cl–I, стр. тип CdI₂
т. пл. | т. к. | ΔH | Mg—Г (г.)
MgF₂↓ "саллаит", стр. тип рутила | 1396 | 2260 | −1121 | 1.77 | ПР = 10⁻⁹, р. в. HNO₃
MgCl₂ "хлоромагнезит", стр. тип CdCl₂ | 714 | 1418 | −644 | 2.18 | · 6H₂O ("бишофит")
MgBr₂, тип CdI₂ | 710 | 1430 | −519 | 2.34 | · 6H₂O
MgI₂, тип CdI₂ | 633 с разл. | 1014 | −360 | 2.52 | · 8H₂O
Mg[I₈]⁻² · 6H₂O
CaCl₂ · 3Ca(OH)₂ · 12H₂O
Ca(OH)Cl, · 0.5H₂O
т. пл. | т. к. | ΔH | Ca—Г (г.)
CaF₂↓ "флюорит" | 1419 | 2500 | −1222 | 2.10 | ПР = 10⁻¹¹
CaCl₂ искаж. стр. рутила | 782 | 2000 | −799 | 2.51 | · nH₂O n = 1, 2, 6 ("фынфхрнищит")
CaBr₂ искаж. стр. рутила | 760 | 810 | −685 | 2.67 | · nH₂O n = 3, 6
CaI₂, стр. тип CdI₂ | 784 | 718 | −536 | 2.88 | · 6H₂O
CaFГ, Г = Cl–I, изостр. PbClF
Ca[I₅]₂ · 7H₂O
[Mg(H₂O)₆]₂[CaCl₆], "тахигидрат" 23)
Sr(OH)Cl · 4H₂O 21)
т. пл. | т. к. | ΔH | Sr—Г (г.)
SrF₂↓, стр. тип CaF₂ | 1473 | 2460 | −1222 | 2.20 | ПР = 10⁻⁹
SrCl₂, стр. тип CaF₂ | 873 | 2030 | −799 | 2.67 | · nH₂O n = 1, 2, 6
SrBr₂, искаж. стр. PbCl₂, к. ч. Sr 7 12) | 643 | — | −685 | 2.82 | · nH₂O n = 1, 2, 6
SrI₂, стр. тип PbCl₂ | 515 | разл. | −536 | 3.03 | · nH₂O n = 2, 6
SrFГ, Г = Cl–I
Sr[I₆]₂ · 7H₂O
Ba(OH)Cl · 2H₂O 20)
т. пл. | т. к. | ΔH | Ba—Г (г.)
BaF₂↓, стр. тип CaF₂ | 1353 | 2260 | −1196 | 2.32 | ПР = 10⁻⁶
BaFГ, Г = Cl–I, изостр. PbClF | — | — | — | — | —
BaCl₂, стр. тип PbCl₂ | 962 | 1830 | −858 | 2.82 | · nH₂O n = 1, 2
BaBr₂, стр. тип PbCl₂ | 853 | — | −757 | 2.99 | · nH₂O n = 1, 2
BaI₂, стр. тип PbCl₂ | 740 | — | −607 | 3.20 | · nH₂O n = 2, 6
т. пл. | Ra—Г 5) (г.)
RaF₂↓ | — | 2.76 | · 2H₂O
RaCl₂ | ≈900 | — | · nH₂O, n = 2, 6
RaBr₂* | 728 возг. 900 | —
RaI₂ | — | —
* быстро желтеет
[Mg(NH₃)₆]X₂, X = I, ClO₄; + H₂O ⟶ NH₃
[M(NH₃)₆]I₂, разл. 96 (Ca), 62 (Sr), 20 (Ba)
[BaDipy₄]I₂
[BaDipy₄] — I₂ (Thf)
F, Ca
Стр. CaF₂. Ca – в узлах гранецентрированного куба, F – в центрах 8 малых кубов, к. ч. Ca 8 (куб), F 4 (тетраэдр)
В расплаве ст. дис. MCl₂ = 43 (Ca), 60 (Sr), 80% (Ba); в г. – линейные мол. MgГ₂, CaГ₂ (Г = Cl–I), SrГ₂ (Br, I) и угловые CaF₂, SrГ₂, (F, Cl) и BaГ₂
MgГ₂ · nL, L = NR₃, R₂O, R₂C=O; n = 2, 6
В стр. SrГ₂ · 6H₂O – [Sr(H₂O)₉]; · H₂O, Sr—O 2.6, Sr—Г 2.99 (Cl), 3.15 (Br); BaCl₂ · 2H₂O – одношапочная тетраг. антипризма [BaCl₅(H₂O)₄], Ba—O 2.86, Ba—Cl 3.22 21)
KMgF₃ (т. пл. 1070); K₂MgF₄ (разл. 846); NaMgF₃ ("нейборит")
M₄Mg₃F₁₀, M = Cs, Ba/2, в стр. – слои из гр. [Mg₃F₈F₄/₂] (3 окт. с общ. гранями) связаны вершинами, Mg—F 1.89–2.10 8)
MMgCl₃, · 6H₂O, M = K, NH₄ ("карналлит"); ⟶(t) KCl↓ + MgCl₂ · 6H₂O (ж.)
M₂[MgCl₄], M = Na, [R₄N], анион – тетраэдр, M = Li, стр. тип обратной шпинели
Na₆MgCl₈; Na₂Mg₃Cl₈ 9)
M(NH₃)₆ — t (−NH₃, −H₂)
M(CN)₂, M = Mg, Ca (+H₂O ⟶ разл.); Ba (хор. р. в H₂O); Sr (· 4H₂O) в стр – цепи со связями M—C и M—N 22)
CaCN₂, цианамид, возг. 1200°; + H₂O ⟶ NH₃↑
M(NCS)₂, · nH₂O, крист., гигр., хор. р. в H₂O, сп., ац., M = Mg, в стр. – окт. [MgN₂(H₂O)₄], Mg—N 2.10, Mg—O 2.09 22)
CaC₂ — N₂ (t)
M — NH₃; N₂ (200–450°); CO (ж. NH₃); MГ₂
M(NH₂)₂, амиды, M = Mg (самовоспл.), Ba (т. пл. 290), крист., бел., не р. в ж. NH₃; в стр. – тетраэдры [MgN₄/₂], Mg—N 2.08 12)
↓ 400° (−NH₃)
MNH, имиды, крист., желт.; MNK · 2NH₃, разл. H₂O
t ↓↑ H₂ (−MH₂)
t, вак. (−NH₃)
M₃N₂, нитриды, M = Mg (разл. 1500, ΔH = −477), Ca (т. пл. 1195, ΔH = −439), Sr (> 1000, −389), Ba (1000, −364), крист., бц., + H₂O ⟶ M(OH)ₙ + NH₃↑; + CO ⟶ MO + N₂ + C (M = Ca, Sr), и ⟶ BaO + Ba(CN)₂; в стр. – тетраэдры [MgN₄], Mg—N 2.14
N₂ ↓↑ t
↓ 500° (вак., −N₂)
BaN₂, пернитрид
M₃N₄, черно-кор.,
+ H⁺ ⇄ N₂ + NH₃ + M(OH)₂
M₄N₈, M = Sr, Ba, субнитриды, черн., + H₂O ⟶ H₂ + NH₃ + M(OH)₂
M(N₃)₂, азиды, M = Mg, Ca, Ba (разл. 219, · 6H₂O), Ra, р. в H₂O и сп., взр. < Pb(N₃)₂, в стр. – антипризмы (к. ч. Ca, Sr 8); M = Ca (· 2H₂O), к. ч. Ca 8, Ca—N 2.53, Ca—O 2.54
M = N—M—Г, M = Sr, Ba, Г = Cl–I, порошки, серые или красные (Ca); т. пл. 965 (Ba)
Ca — K + NH₃ (p, t)
M₂ᴵ[Mg(NH₂)₄] 18)
KMᴵᴵ(NH₂)₃, Mᴵᴵ = Ca, Sr
в стр. -- цепи окт. с общ. гранями, Ca—N ≈2.5;
⟶(400°) CaNH + KNH₂
Na₂Sr₃(NH₂)₈
M(OR)₂, M = Mg–Ba, крист., бц., изостр. Mg(OH)₂ и Ca(OH)₂, (стр. тип CdI₂)
M(OMe)₂ · nMeOH, n = 3.5 и 1 (Mg, Ba), 0 (Ca↓, Sr↓)
M(OEt)₂ · nEtOH, n = 4 и 2 (Ca–Ba), 0 (Mg↓) 6)
M(CO)₂ = M²⁺[O—C≡C—O]²⁻ (?), бел. порошки, нелетучи, медл. гидрол.;
⟶(t) MCO₃ + MO + C [ср. M₂ᴵ(CO)₂!]
K₂[Ca(N₃)₄(H₂O)₄], Ca—N 2.65, Ca—O 2.45 19)
R₂Mg — (175°); LiAlH₄ (эф.)
M — H₂ (200°, p, MgI₂); H₂ (t)
Гидриды
(MgH₂)ₙ, 1) порошок, бел., разл. ≈300, воспл. возд., бурно реаг. с H₂O;
2) "неакт. форма", α-, медл. реаг. с H₂O, уст. на возд., ΔH = −71, стр. тип рутила (TiO₂); ⟶(p, 300°) β-, γ- разл. 390°, в стр. к. ч. Mg 6 и 8 2)
ΔH | d
CaH₂ | −188 | 1.90
SrH₂ | −176 | 3.27
BaH₂ | −170 | 4.21
крист., бц., d > d_мет., разл. ≈600 (уст. Ca > Sr > Ba), не р. в ж. NH₃, стр. тип PbCl₂ (к. ч. 9), Ca—H 2.32 (7 связей), 2.85 (2 связи);
+ H₂O ⟶ H₂ (бурная реакция);
+ Э₂Oₙ ⟶ Э + MO + H₂ (Э = Al, Ti, Nb, W);
+ BCl₃ ⟶ B₂H₆ + MCl₂; MH₂ + H₂ ⇄ MHₙ, n ⩽ 4, M = Sr, Ba
MH (t)
KMgH₃ 17)
K₂MgH₄
Li[MH₃], M = Ca–Ba
Cs₂CaH₄, стр. тип K₂NiF₄
M[BH₄]₂, Ca[AlH₄]₂
CaSO₄ — C (t, −CO₂)
M(HS)₂ · nH₂O, n = 6 (Ca, разл. 15), 0 (Sr), 4 (Ba, разл. 50), бц., хор. р. в H₂O
MS↓, крист., бел., т. пл. ≈2000° с разл.;
+ H₂O ⇄ M(HS)₂ + M(OH)₂; стр тип NaCl; μ-BaS (г.) = 10.9
ΔH | M—S тв. | M—S г.
MgS | −352 | — | — | —
CaS | −460 | 2.84 | 2.27 | —
SrS | −452 | 3.00 | 2.42 | —
BaS | −443 | 3.18 | 2.51 | · 6H₂O
RaS | — | 3.29 | — | —
MgS₄; MgS₅
SrS₄ · nH₂O, n = 6, 4; SrS₅, желт.
BaS₂, т. пл. 925
BaS₃, зел., т. пл. 554; BaS₄, красн., разл. 300, хор. р., · 2H₂O
Ca₃P₂, красн., т. пл. > 1600; CaP; + H₂O ⟶ Ca(OH)₂ + PH₃
Sr₃P₂
Ba₃P₂; BaP₂; BaP₃; Ca₃As₂; Ba₃As₂
M; MO — C (в электропечи)
Ca, [C₂]
Ba(C≡CH)₂ · 4NH₃, крист., бц.
M[C₂], карбиды (ацетилиды), M = Ca (т. пл. 2300, ΔH = −58), Sr, Ba (1780, −50); крист., бц., разл. ≈2000, стр. тип CaC₂, тетраг. искаж. стр. NaCl ([C₂]²⁻ = Cl⁻);
+ H₂O ⟶ M(OH)₂ + C₂H₂↑ (BaC₂ с воспл.);
+ N₂ ⟶ MCN₂
MgC₂; ⟶(600°) Mg₂C₃ = Mg₂[C=C=C];
+ H₂O ⟶ CH₃C≡CH + CH₂=C=CH₂; ΔH = +88
Mg — C₂H₆; C₅H₁₂; C₅H₆ (t)
Mg(C₅H₅)₂, дициклопентадиенилмагний, крист., бц., гигр., т. пл. 177, т. к. 221, разл. на возд., изостр. Fe(C₅H₅)₂, Mg—C 2.30 (ионная связь) 13)
0 | 2+
Mg ⟶(H⁺; H₂O + NH₄⁺, (−H₂↑)) [Mg(H₂O)₆]²⁺, бц., окт. ион
M ⟶(H₂O (−H₂)) [M(H₂O)ₙ]²⁺, уст. Ba < Sr < Ca < Mg, не гидрол.
Hg ↓↑ t (−Hg↑)
M/Hg
↓ ЭДТА
M[ЭДТА]²⁻, окт. комплексы (хелаты), оч. уст. K_уст. = 10⁹ (Mg), 10¹¹ (Ca), 10⁹ (Sr), 10⁸ (Ba)
[(OOCCH₂)₂N(CH₂)₂N(CH₂COO)₂]⁴⁻
ЭДТА – этилендиаминтетраацетат-ион (комплексон III, трилон Б, динатриевая соль), гексадентатный лиганд.

ЦИНК, КАДМИЙ

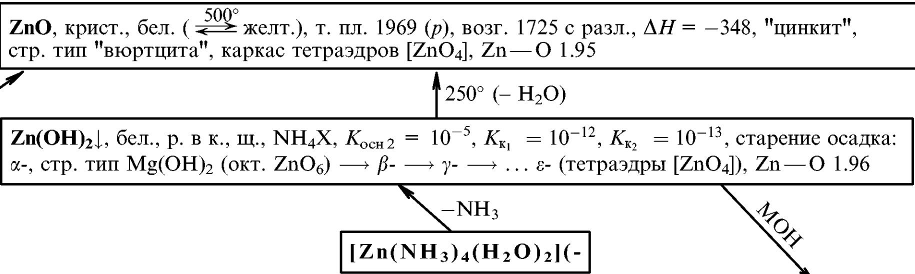


Zn		Cd
мет., бел., мягкие, блестящие		
d	7.14	8.65
хрупкий		ковкий
> 150° – тягучий		
> 200° – хрупкий		
т. пл.	419	321
т. к.	913	766
электропроводность		
	в 16	в 13 раз > Hg
р. в разб. к., щ., NH_4OH		р. в разб. к.
$E^0_{M^{2+}/M_{тв}}$	−0.76	−0.40
искаж. гексаг. пл. упак.		
a	2.66	2.97
c	4.94	5.61
M — M	2.66	2.97

M

Сплавы
Zn + Cu – латуни;
Zn + Fe – в антикоррозионных покрытиях;
Zn + 4% Al + 3% C + + 0.1% Mg – обладают высокой механической прочностью (типографские сплавы).
Легкоплавкие сплавы на основе Cd

O_2 (гол. пламя); C; CO; H_2; HX (H_2O); кат. восст.; N_2O_4


ZnO, крист., бел. ($\overset{500°}{\rightleftarrows}$ желт.), т. пл. 1969 (р), возг. 1725 с разл., ΔH = −348, "цинкит", стр. тип "вюртцита", каркас тетраэдров $[ZnO_4]$, Zn — O 1.95

O_2 (t) ZnS

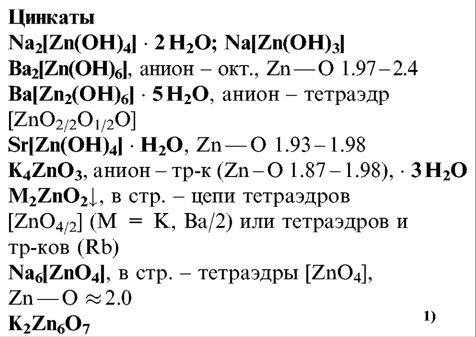
250° (– H_2O)

$Zn(OH)_2$↓, бел., р. в к., щ., NH_4X, $K_{осн\,2}$ = 10^{-5}, K_{k_1} = 10^{-12}, K_{k_2} = 10^{-13}, старение осадка: α-, стр. тип $Mg(OH)_2$ (окт. ZnO_6) ⟶ β- ⟶ γ- ⟶ … ε- (тетраэдры $[ZnO_4]$), Zn — O 1.96

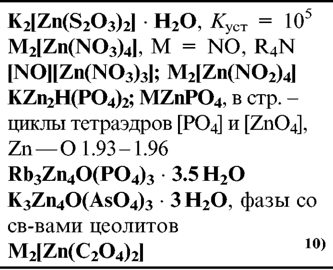
−NH_3

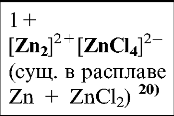
$[Zn(NH_3)_4(H_2O)_2](-$

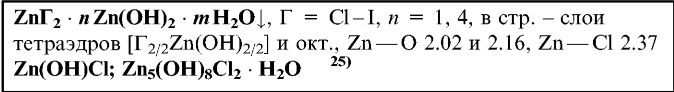
M_2O_n (t); MOH


Цинкаты
$Na_2[Zn(OH)_4]$ · $2H_2O$; $Na[Zn(OH)_3]$
$Ba_2[Zn(OH)_6]$, анион – окт., Zn — O 1.97–2.4
$Ba[Zn_2(OH)_6]$ · $5H_2O$, анион – тетраэдр $[ZnO_{2/2}O_{1/2}O]$
$Sr[Zn(OH)_4]$ · H_2O, Zn — O 1.93–1.98
K_4ZnO_3, анион – тр-к (Zn – O 1.87–1.98), · **$3H_2O$**
M_2ZnO_2↓, в стр. – цепи тетраэдров $[ZnO_{4/2}]$ (M = K, Ba/2) или тетраэдров и тр-ков (Rb)
$Na_6[ZnO_4]$, в стр. – тетраэдры $[ZnO_4]$, Zn — O ≈ 2.0
$K_2Zn_6O_7$ [1]

$Zn(ClO_4)_2$, · nH_2O, n = 2, 4, 6 [23]
$Zn(ClO_3)_2$ · $4H_2O$; $Zn(ClO_2)_2$ · $2H_2O$
$Zn(BrO_3)_2$ · $6H_2O$, т. пл. 100, в стр. – $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$
$Zn(IO_3)_2$ · $2H_2O$↓, каркас окт., Zn — O 2.03–2.43 [4]
$Zn(MnO_4)_2$ · $6H_2O$, черн., оч. хор. р. в H_2O
$ZnSO_4$, разл. 620, "цинкозит", в стр. – окт. $[ZnO_6]$; · nH_2O, n = 7 (т. пл. 48, купорос, "госларит"), 6 ("бьянкит"), 1; t ⟶ **$Zn_3O(SO_4)_2$** [8]
· **$(NH_4)_2SO_4$ · $6H_2O$**, соль Туттона; · **$3Zn(OH)_2$**
$ZnSO_3$ · $2.5H_2O$↓; ZnS_2O_3, хор.р., $K_{дис}$ = 10^{-3}
ZnS_2O_6 · $6H_2O$, хор. р. в H_2O; **$ZnSeO_4$ · $5H_2O$; $ZnCrO_4$↓**, желт.
$ZnCr_2O_7$ · $3H_2O$, оранж., хор. р. в H_2O
$Zn(NO_3)_2$, летуч вак. $\overset{100°}{\longleftarrow}$ · **$2N_2O_4$**; · nH_2O; n = 2.3 (т. пл. 45), 6 (т. пл. 36), 9; · **$nZn(OH)_2$ · mH_2O↓**, n = 4, m = 0; n = 2, m = 0; n = 1, m = 2 [11]
$Zn(NO_2)_2$, т. пл. 81 [24]
$Zn_3(PO_4)_2$↓, т. пл. 1060, · **$4H_2O$**, "гопеит"; **$ZnHPO_4$ · nH_2O**, n = 1, 3
$Zn(H_2PO_4)_2$ · nH_2O, n = 1, 2, р. в H_2O; **$Zn_2(PO_4)(OH)$**, "тарбуттит"
$Zn_2P_2O_7$↓, т. пл. 1017; **$Zn(PO_3)_2$↓**, т. пл. 872
$Zn_3(AsO_4)_2$ · $8H_2O$↓, "кеттигит", разл. 100; **$Zn_3(AsO_3)_2$**, "рейнерит"
$ZnCO_3$↓, разл. 200, изостр. $CaCO_3$, "смитсонит";
$\xrightarrow{H_2O}$ **$ZnCO_3$ · $nZn(OH)_2$ · mH_2O↓** (n = 1.5, m = 1, "гидроцинкит"; n = 1, m = 0), сущ.в виде оч. прочной пленки на поверхности мет. (в стр. – окт. $[ZnO_6]$ и тетраэдры $[ZnO_4]$)
$Zn(CH_3COO)_2$, т. пл. 242; в стр. – каркас тетраэдров, Zn — O 1.93;
250°↓ · **$2H_2O$**, разл. 100. в стр. – окт. $[ZnO_6]$, $K_{дис}$ = 10^{-2} [22]
$Zn_4O^*(CH_3COO)_6$, т. пл. 272, возг., р. в $CHCl_3$, изостр. $Be_4O(CH_3COO)_6$, но гидрол.; Zn — O* 1.96, Zn — OC 1.98
ZnC_2O_4, · **$2H_2O$↓**, ПР = 10^{-9}, $K_{дис}$ = 10^{-5}; **$Zn(HCOO)_2$ · $2H_2O$**
$Zn_2[SiO_4]$, т. пл. 1509, люминофор, "виллемит"; **$ZnSiO_3$**, т. пл. 1437
$Zn_4O(BO_2)_6$, т. пл. 980, стр. аналог $Zn_4O(CH_3COO)_6$; **$Zn(BO_2)_2$**


$K_2[Zn(S_2O_3)_2]$ · H_2O, $K_{уст}$ = 10^5
$M_2[Zn(NO_3)_4]$, M = NO, R_4N
$[NO][Zn(NO_3)_3]$; $M_2[Zn(NO_2)_4]$
$KZn_2H(PO_4)_2$; $MZnPO_4$, в стр. – циклы тетраэдров $[PO_4]$ и $[ZnO_4]$, Zn — O 1.93–1.96
$Rb_3Zn_4O(PO_4)_3$ · $3.5H_2O$
$K_3Zn_4O(AsO_4)_3$ · $3H_2O$, фазы со св-вами цеолитов
$M_2[Zn(C_2O_4)_2]$ [10]


1+
$[Zn_2]^{2+}[ZnCl_4]^{2-}$
(сущ. в расплаве Zn + $ZnCl_2$) [20]


$Zn\Gamma_2$ · $nZn(OH)_2$ · mH_2O↓, Г = Cl–I, n = 1, 4, в стр. – слои тетраэдров $[\Gamma_{2/2}Zn(OH)_{2/2}]$ и окт., Zn — O 2.02 и 2.16, Zn — Cl 2.37
$Zn(OH)Cl$; $Zn_5(OH)_8Cl_2$ · H_2O [25]

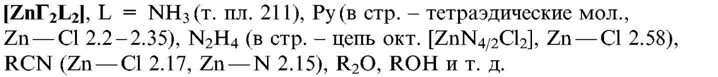
H_2O; OH^-

[21]

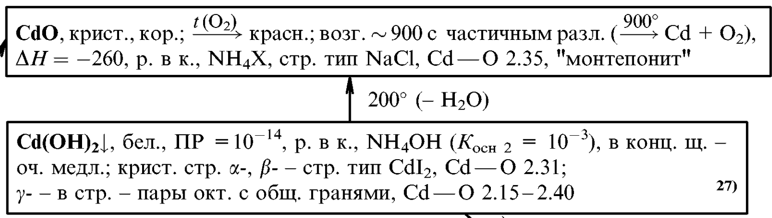
	т. пл.	т. к.	ΔH	стр. тип	Zn — Г (г.)	nH_2O, n =
ZnF_2↓	875	1502	−765	рутила	1.81	4
$ZnCl_2$	326 (β) 315 (α)	733	−414	—	2.07	4, 3, 2.5, 1.5 (т. пл. 25), 1
$ZnBr_2$	394	670	−327	$CdCl_2$	2.20	3, 2
ZnI_2	446	624 с разл.	−209	CdI_2 и $CdCl_2$	2.40	2

крист., бц., оч. гигр.
В г. – линейные мол. $Zn\Gamma_2$; в стр. $ZnCl_2$ (α- и β-) – сетка искаж. тетраэдров, γ-$ZnCl_2$ изостр. HgI_2: в стр. $ZnBr_2$, ZnI_2 – каркас тетраэдров, Zn — Г 2.41 (Br), 2.63 (I); $ZnBr_2$ · $2H_2O$ = $[Zn(H_2O)_6][Zn_2Br_6]$ – окт. и 2 тетраэдра с общ. ребром. $Zn\Gamma_2$ (Г = Cl–I) оч. хор. р. в H_2O, сп., эф.

$MZnF_3$; M_2ZnF_4; $K_3Zn_2F_7$, анион – цепь окт., Zn — F 2.03
$Sr_4Zn_3F_{14}$;
$M_2[ZnCl_4]$, · nH_2O, анион – тетраэдр, Zn — Cl 2.25
$KZnCl_3$ · $2H_2O$, оч. неустойчив
MZn_2Cl_5, анион – 2 тетраэдра с общ. гранью
$[H_3O][Zn_2Cl_5$ · H_2O
M_3ZnCl_5 = $M_3[ZnCl_4]Cl$
Rb_2ZnBr_4, в тетраэдре Zn — Br 2.38
$KZnBr_3$ · $2H_2O$
$KZnI_3$ · $2H_2O$, т. пл. 84
$Li_2[ZnI_4]$, Zn — I 2.56–2.66
В стр. $KZn\Gamma_3$ · $2H_2O$ (Г = Cl–I) – тетраэдрические анионы $[Zn\Gamma_3(H_2O)]^-$ [2]


$[Zn\Gamma_2L_2]$, L = NH_3 (т. пл. 211), Py (в стр. – тетраэдические мол., Zn — Cl 2.2–2.35), N_2H_4 (в стр. – цепь окт. $[ZnN_{4/2}Cl_2]$, Zn — Cl 2.58), RCN (Zn — Cl 2.17, Zn — N 2.15), R_2O, ROH и т. д.

Ионы Zn и Cd в водном растворе см. с. 83


CdO, крист., кор.; $\xrightarrow{t(O_2)}$ красн.; возг. ~ 900 с частичным разл. ($\xrightarrow{900°}$ Cd + O_2), ΔH = −260, р. в к., NH_4X, стр. тип NaCl, Cd — O 2.35, "монтепонит"

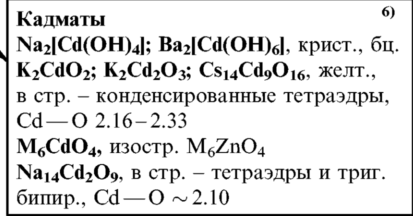
200° (– H_2O)

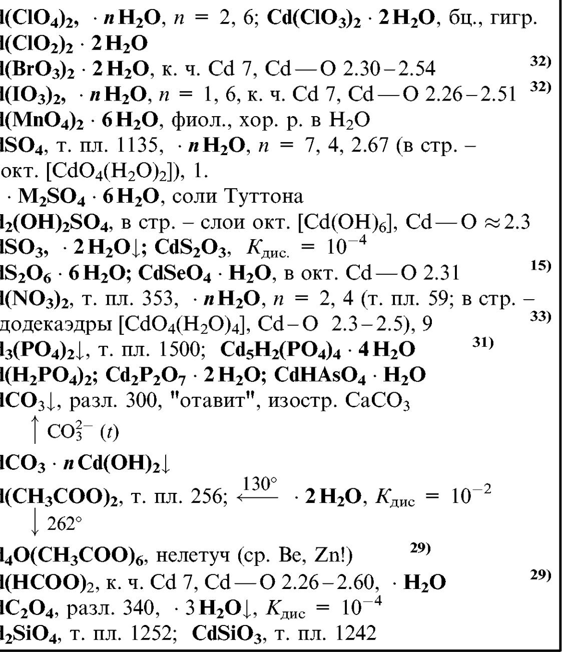
$Cd(OH)_2$↓, бел., ПР = 10^{-14}, р. в к., NH_4OH ($K_{осн\,2}$ = 10^{-3}), в конц. щ. – оч. медл.; крист. стр. α-, β- – стр. тип CdI_2, Cd — O 2.31; γ- – в стр. – пары окт. с общ. гранями, Cd — O 2.15–2.40 [27]

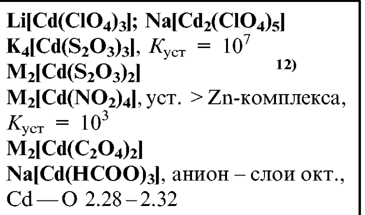
MO_2 · nH_2O↓, M = Zn, Cd, порошки, бел. или желт., взр. > 200° [26]

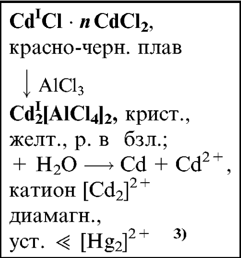
M^{2+}; OH^- + H_2O_2

O_2 (красн. пламя); Cd; HX; MOH (конц. t)

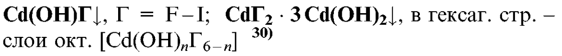

Кадматы [6]
$Na_2[Cd(OH)_4]$; $Ba_2[Cd(OH)_6]$, крист., бц.
K_2CdO_2; $K_2Cd_2O_3$; $Cs_{14}Cd_9O_{16}$, желт., в стр. – конденсированные тетраэдры, Cd — O 2.16–2.33
M_6CdO_4, изостр. M_6ZnO_4
$Na_{14}Cd_2O_9$, в стр. – тетраэдры и триг. бипир., Cd — O ~ 2.10


$Cd(ClO_4)_2$, · nH_2O, n = 2, 6; **$Cd(ClO_3)_2$ · $2H_2O$**, бц., гигр.
$Cd(ClO_2)_2$ · $2H_2O$
$Cd(BrO_3)_2$ · $2H_2O$, к. ч. Cd 7, Cd — O 2.30–2.54 [32]
$Cd(IO_3)_2$, · nH_2O, n = 1, 6, к. ч. Cd 7, Cd — O 2.26–2.51 [32]
$Cd(MnO_4)_2$ · $6H_2O$, фиол., хор. р. в H_2O
$CdSO_4$, т. пл. 1135, · nH_2O, n = 7, 4, 2.67 (в стр. – окт. $[CdO_4(H_2O)_2]$), 1.
· **M_2SO_4 · $6H_2O$**, соли Туттона
$Cd_2(OH)_2SO_4$, в стр. – слои окт. $[Cd(OH)_6]$, Cd — O ≈ 2.3
$CdSO_3$, · **$2H_2O$↓; CdS_2O_3**, $K_{дис}$ = 10^{-4}
CdS_2O_6 · $6H_2O$; $CdSeO_4$ · H_2O, в окт. Cd — O 2.31 [15]
$Cd(NO_3)_2$, т. пл. 353, · nH_2O, n = 2, 4 (т. пл. 59; в стр. – додекаэдры $[CdO_4(H_2O)_4]$, Cd – O 2.3–2.5), 9 [33]
$Cd_3(PO_4)_2$↓, т. пл. 1500; **$Cd_5H_2(PO_4)_4$ · $4H_2O$** [31]
$Cd(H_2PO_4)_2$; $Cd_2P_2O_7$ · $2H_2O$; $CdHAsO_4$ · H_2O
$CdCO_3$↓, разл. 300, "отавит", изостр. $CaCO_3$
↑ CO_3^{2-} (t)
$CdCO_3$ · $nCd(OH)_2$↓
$Cd(CH_3COO)_2$, т. пл. 256; $\overset{130°}{\longleftarrow}$ · **$2H_2O$**, $K_{дис}$ = 10^{-2}
↓ 262°
$Cd_4O(CH_3COO)_6$, нелетуч (ср. Be, Zn!) [29]
$Cd(HCOO)_2$, к. ч. Cd 7, Cd — O 2.26–2.60, · **H_2O** [29]
CdC_2O_4, разл. 340, · **$3H_2O$↓**, $K_{дис}$ = 10^{-4}
Cd_2SiO_4, т. пл. 1252; **$CdSiO_3$**, т. пл. 1242

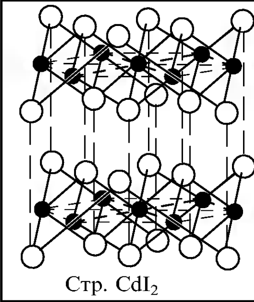

$Li[Cd(ClO_4)_3]$; $Na[Cd_2(ClO_4)_5]$
$K_4[Cd(S_2O_3)_3]$, $K_{уст}$ = 10^7
$M_2[Cd(S_2O_3)_2]$ [12]
$M_2[Cd(NO_2)_4]$, уст. > Zn-комплекса, $K_{уст}$ = 10^3
$M_2[Cd(C_2O_4)_2]$
$Na[Cd(HCOO)_3]$, анион – слои окт., Cd — O 2.28–2.32


Cd^ICl · $nCdCl_2$, красно-черн. плав
↓ $AlCl_3$
$Cd_2^I[AlCl_4]_2$, крист., желт., р. в бзл.;
+ H_2O ⟶ Cd + Cd^{2+}, катион $[Cd_2]^{2+}$ диамагн., уст. ≪ $[Hg_2]^{2+}$ [3]

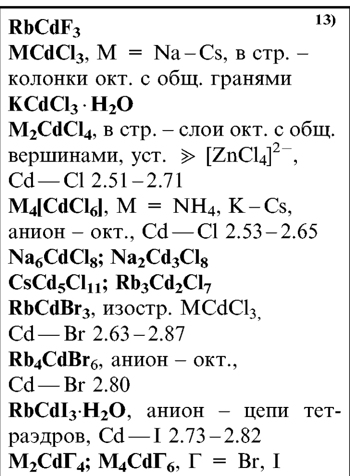
Cd (t)

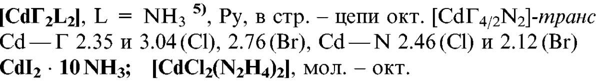

$Cd(OH)\Gamma$↓, Г = F–I; **$Cd\Gamma_2$ · $3Cd(OH)_2$↓**, в гексаг. стр. – слои окт. $[Cd(OH)_n\Gamma_{6-n}]$ [30]

	т. пл	т. к.	ΔH	стр. тип	Cd — Г (г.)	· nH_2O, n =
CdF_2↓	1072	1753	−698	CaF_2	1.97	2
$CdCl_2$	568	964	−389	$CdCl_2$	2.21	1–4
$CdBr_2$	567	863	−314	$CdCl_2$	2.37	2, 4
CdI_2	388	754	−201	CdI_2	2.55	—


Стр. CdI_2

крист., бц., $Cd\Gamma_2$ р. в H_2O < $Zn\Gamma_2$, сл. электролиты, способные к автокомплексообразованию в р-ре:
Cd^{2+} + $2[CdI_3]^-$ ⇄ $3CdI_2$ ⇄ $3[CdI]^+$ + $3I^-$,
$2Cd\Gamma_2$ ⇄ Cd^{2+} + $[Cd\Gamma_4]^{2-}$,
р. в сп., ац. В г. – линейные мол. $Cd\Gamma_2$; в гексаг. слоистой стр. CdI_2 — [ICdI] [ICd . . , III слой I^- повторяет I-й (гексаг. пл. упак. I^-, Cd^{2+} – в 1/2 окт. пустот); в ромбоэдрической стр. $CdCl_2$ – др. взаимная ориентация тройных слоев [ClCdClClCd] [ClCd ... – IV слой Cl^- повторяет I-й (куб. пл. упак. Cl^-, Cd^{2+} – в 1/2 окт. пустот). В стр. $Cd\Gamma_2$ · $4H_2O$ –


$RbCdF_3$ [13]
$MCdCl_3$, M = Na–Cs, в стр. – колонки окт. с общ. гранями
$KCdCl_3$ · H_2O
M_2CdCl_4, в стр. – слои окт. с общ. вершинами, уст. ≫ $[ZnCl_4]^{2-}$, Cd — Cl 2.51–2.71
$M_4[CdCl_6]$, M = NH_4, K–Cs, анион – окт., Cd — Cl 2.53–2.65
Na_6CdCl_8; $Na_2Cd_3Cl_8$
$CsCd_5Cl_{11}$; $Rb_3Cd_2Cl_7$
$RbCdBr_3$, изостр. $MCdCl_3$, Cd — Br 2.63–2.87
Rb_4CdBr_6, анион – окт., Cd — Br 2.80
$RbCdI_3$·H_2O, анион – цепи тетраэдров, Cd — I 2.73–2.82
$M_2Cd\Gamma_4$; $M_4Cd\Gamma_6$, Г = Br, I

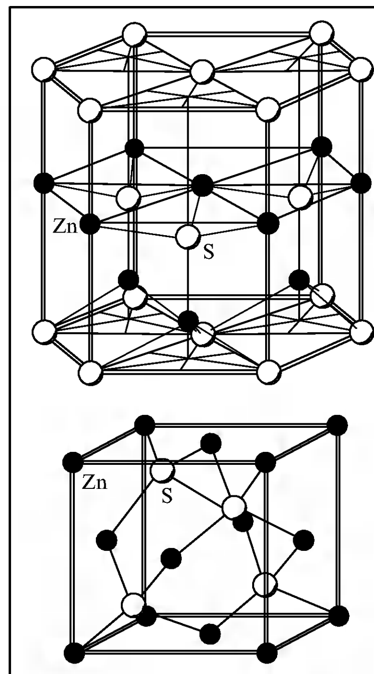

$[Cd\Gamma_2L_2]$, L = NH_3 [5], Py, в стр. – цепи окт. $[Cd\Gamma_{4/2}N_2]$-*транс*, Cd — Г 2.35 и 3.04 (Cl), 2.76 (Br), Cd — N 2.46 (Cl) и 2.12 (Br)
CdI_2 · $10NH_3$; $[CdCl_2(N_2H_4)_2]$, мол. – окт.

$Zn(CN)_2$↓, бел., разл. 800
$Zn(NCS)_2$, крист., бц., в стр. – слои тетраэдров $[ZnN_4]$ и $[ZnS_4]$ [19)]
$[Zn(NCS)_2(N_2H_4)_2]$, мол. – окт.

$ZnSO_4$ —MCN→

$M_2[Zn(CN)_4]$, анион – тетраэдр, Zn—C 2.02, $K_{уст}$ = 10^{20}
$K[Zn(CN)_3] \cdot 2.5H_2O$ = $K_2Zn[Zn(CN)_6] \cdot 5H_2O$, в стр. – окт. $[ZnC_6]$ и тетраэдры $[ZnN_4]$, в р-ре – $[Zn(CN)_3]^-$
$K_2[Zn(NCS)_4] \cdot 3H_2O$, в анионе – тетраэдр $[ZnN_4]$, $K_{уст} = 10^3$ [7)]

$ZnSO_4$ —BaS→



ZnS↓, бел., аморфный, ПР = 10^{-24}, не р. в CH_3COOH, р. в HCl, пептизуется в H_2S; [ZnS + $BaSO_4$] – "литопон", краситель, не темнеет от H_2S

↓ H_2S (сухой)

β-**ZnS**, "вюртцит", т. пл. 1900 (*p*), возг. 1185, ΔH = −192, ат. одного сорта (Zn или S) образ. гексаг. пл. упак., ат. др. сорта – на 6 вертикальных ребрах, в центре образуемого ими шестигранника и на центральных вертикалях 3-х триг. призм, $[ZnS_4]$ и $[SZn_4]$ – тетраэдры.

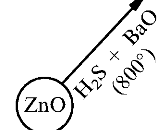
↑ 1020°

$H_2S + H_2O$ (*p*) ↓

α-**ZnS**, "сфалерит" ("цинковая обманка"), ΔH = −205, в куб. стр. алмаза 1/2 узлов занята ат. одного сорта, 1/2 – др. сорта; $[ZnS_4]$ и $[SZn_4]$ – тетраэдры. + Cu (следы) – фосфоресцирует; + MgS – светится при трении

Na_2ZnS_2; Na_6ZnS_4 – изостр. цинкатам, Zn—S 2.34 [16)]

$M^{II}ZnS_2$, M^{II} = Sr, Ba
Ba_2ZnS_3, в стр. – сдвоенная цепь тетраэдров



$Cd(CN)_2$↓, крист., бц., разл. 200;
$[Cd(CN)_2]_n \cdot mH_2O \cdot mR_2O$, *n* = 3, 8, клатраты [17)]
$Cd(SCN)_2$, крист., бц., в стр. – цепи 8-членных циклов $[Cd_2(SCN)_2]$, в окт. $[CdS_4N_2]$ Cd—S 2.7–2.8, Cd—N 2.25 [17)]
$[Cd(SCN)_2(N_2H_4)_2]$, мол. – окт.

$M_2[Cd(CN)_4]$, $K_{уст}$ = 10^{18}
$M[Cd(CN)_3]$
$M_2[Cd(—SCN)_4]$, анион – искаж. окт. $[CdN_2S_{4/2}]$, Cd—S 2.67, Cd—N 2.45, $K_{уст} = 10^3$
$M[Cd(SCN)_3]$, M = Rb, Cs, в стр. – цепи из чередующихся окт. $[CdS_2N_4]$ и $[CdS_4N_2]$ (M = Rb) или $[CdS_6]$ и $[CdN_6]$ (M = Cs)
$Ba_2[Cd(—SCN)_6] \cdot 7H_2O$, Cd—S 2.71 [7)]

CdS↓, желт. $\xrightarrow{t,\ H^+}$ красн., ПР = 10^{-27}, р. в конц. HCl, пептизуется H_2S; крист., красн., т. пл. 1475 (10^6 Па), ΔH = −150.
α-, "гринокит", полупроводник, стр. тип вюртцита (ZnS);
β-, "хоулиит", стр. тип сфалерита

Zn^{2+} —$S_2O_3^{2-}$ ($-S_2O_6^{2-}$)→

$Zn[S_2]$↓, бел., $\xrightarrow{120°}$ ZnS + S
ZnSe, крист.,желт., т. пл. 1575, возг. 2000, ΔH = −130, "стиллеит"
ZnTe, красн., т. пл. 1239, ΔH = −121; полупроводники

CdSe↓, крист., красн., т. пл. 1250 (*p*), ΔH = −105, "кадмоселит", стр. тип вюртцита
CdTe↓, крист., кор., т. пл. 1090, ΔH = −100

Zn/Hg —KNH_2 (ж. NH_3)→

$Zn(NH_2)_2$, порошок, бел., аморфный
↓ 200°

Zn —NH_3 (600°)→

Zn_3N_2, черн., ΔH = −21; + H_2O ⟶ $Zn(OH)_2$ + NH_3

$Zn\Gamma_2$, ZnR_2 —HN_3 (эф.)→

$Zn(N_3)_2$, бц., взр., · **2.5 H_2O**, в стр. – окт. $[ZnN_4O_2]$, Zn—N 2.14, Zn—O 2.21 [9)]
Zn_3P_2, т. пл. 420, т. к. 1100; **Zn_3As_2**, т. пл. 1015
ZnC_2, ацетилид, крист., бел., + H_2O → C_2H_2

$K_2[Zn(NH_2)_4]$; LiZnN

$M_2[Zn(N_3)_4]$, M = K, Cs (т. пл. 206 и 153); $[R_4N]$
$Cs_3[Zn_2(N_3)_7]$; $Cs[Zn_2(N_3)_5]$, т. пл. 171 и 210
$K[Zn_3(N_3)_7]$, т. пл. 186, в стр. – тетраэдры $[ZnN_4]$, Zn—N 1.88 и 2.17 [14)]

$Cd(NH_2)_2$, порошок, бел., темнеет на возд.
↓ 120°
$Cd(N_3)_2$, желт., не взр., ΔH = +163
Cd_3N_2, порошок, черн.

$CdCO_3$ —MN_3 (*t*)→

$K_2[Cd(NH_2)_4]$
$K[Cd(N_3)_3] \cdot H_2O$
$K_2[Cd(N_3)_4]$
$Tl_8Cd_3(N_3)_{14}$, в окт. $[CdN_6]$ Cd—N 2.38 [18)]

$Zn\Gamma_2$, ZnR_2 —$LiAlH_4$→

$(ZnH_2)_n$ (?), бел., гигр. полимер, не р. в эф.; $\xrightarrow{90°}$ Zn + H_2; + H_2O ⟶ H_2 + $Zn(OH)_2$↓; · ***n*** **Et_2O**, *n* = 0.1–0.3 [9)]
↓ B_2H_6
$Zn(BH_4)_2$, крист., бел.; $\xrightarrow{85°}$ Zn + B + H_2

M —C_2H_2 (*t*)→

Cd_3P_2, сер.; $\xleftarrow{t}$ **CdP_2**, оранж.
Cd_3As_2, сер., т. пл. 721; **$CdAs_2$**
CdSb, т. пл. 456
CdC_2↓, ацетилид, + HCl ⟶ C_2H_2↑

CdH_2, порошок, бел., не р. в эф., разл. −20

$[Zn(NH_3)_n]X_2$, X = OH, Cl, SO_4/2, ReO_4, *n* = 2, 4, 6

$[Cd(NH_3)_6]X_2$, X = OH, Γ, SO_4/2, ReO_4

РТУТЬ

"1+"

(все соединения диамагнитны)

Hg^0 5d ⇅⇅⇅⇅⇅ 6s ⇅ 6p 6d; **э.о.** 1.4

Hg, ж., мет., серебристо-бел., d = 13.55, т. пл. −38.86, т. к. 357, весьма летуч, эмульгируется конц. р-ром $FeCl_3$, р. в HI ($\longrightarrow H_2 + [HgI_4]^{2-}$) и к.-окисл.; $E_0[Hg]_2^{2+}/2Hg_ж = +0.79$, $E_0 Hg^{2+}/Hg_ж = +0.85$, $E_0 2Hg^{2+}/[Hg]_2^{2+} = +0.91$, в ромбоэдрической стр. – искаж. куб. пл. упак., a = 3.00, α = 70°32′, к. ч. 6 (= 8−2), Hg—Hg 3.00

Hg → (Fe (−FeS); O_2 (−SO_2)) ← HgS

Hg → (O_2 (350°, медл.)) → HgO; HgO → (> 400° (−O_2)) → Hg

Hg → M → Амальгамы

Амальгамы
Химические соединения Hg образ. с элементами с заполненными d-оболочками: M^I, M^{II}, Cu, Ag, Au. В системе Na−Hg сущ. соединения: **Na_3Hg, Na_3Hg_2, NaHg** (т. пл. 212), **Na_7Hg_8** (222), **$NaHg_2$** (354), **$NaHg_4$** (156).
Р. в Hg: Cd, Zn, Pb; не р.: Al, Ti, Zr, Bi, Nb, Ta, Mo, W, Re, Fe, Ni
Rb_5Hg_{16}, т. пл. 157, в стр. – квадраты $[Hg_4]$ и кубы $[Hg_8]$ [17)]

Hg → (AsF_5 (ж. SO_2)) →

$[Hg_4]^{2+}[AsF_6]_2^-$, катион – $[Hg\frac{}{2.57}Hg\frac{}{2.70}Hg—Hg]^{2+}$
$[Hg_3]^{2+}X_2^-$, X = $AlCl_4$, PF_6, $[AsF_6]$, $[Sb_2F_{11}]$, крист., желт., поликатионы линейны, диамагн. $[Hg\frac{}{2.62}Hg\frac{}{2.59}Hg]^{2+}$

Hg → (H_2SO_4 (t); HNO_3 (1:1, t)) →

$Hg_2SO_4 \cdot Hg_2(OH)_2$↓
$Hg_4(OH)(NO_3)_3$, Hg—O 2.05−2.31 [19)]
$Hg_{10}(OH)_4(NO_3)_6$ = $[(Hg_2)_5(OH)_4(NO_3)_2](NO_3)_4$
$Hg_4O(NO_3)_2 \cdot HNO_3$ = $[(Hg_2)_2O(NO_3)]NO_3 \cdot HNO_3$
$2Hg_2Cl_2 \cdot Hg_2O$, "эглестонит", в стр. – $[Hg_2]^{2+}$ окружены 8 Cl^- (куб.) и 2 ат. O

$Hg_4O_2(NO_3)_2$ = $[Hg_2^I](OHg^{II})_2(NO_3)_2$ [19)]
$Hg_2Cl_2 \cdot nHgO$, n = 1 ("эглестонит"), 2 ("терлингуаит")

↑ H_2O

$Hg_2(ClO_4)_2$, разл. 230; **$\cdot 4H_2O$**, хор. р. в H_2O
$Hg_2(ClO_3)_2$, крист., бел., разл. 250
$Hg_2(BrO_3)_2$, крист., бц.
$Hg_2(IO_3)_2$↓, порошок, желт.
Hg_2SO_4↓, крист., бц., ПР = 10^{-7}
Hg_2CrO_4↓, иглы, красн., мало р. в HNO_3
$Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, т. пл. 70 с разл., в стр. – катион $[H_2O—Hg—]_2^{2+}$; **$Hg_2(NO_3)_2 \cdot N_2H_4$**
$[Hg_2]_3(PO_4)_2$↓, бел., р. в HNO_3; **$M_6[Hg_2(P_2O_7)_2]$**
Hg_2HAsO_4↓, крист., желт.
Hg_2CO_3↓, бел., ПР = 10^{-16}, темнеет ($\longrightarrow$ Hg↓ + HgO↓ + CO_2)
$Hg_2(CH_3COO)_2$, крист., бел., мало р.; **$Hg_2(HCOO)_2$↓**
$Hg_2C_2O_4$↓
$Hg_2[SiF_6] \cdot 2H_2O$, в стр. – линейный катион $[H_2O—Hg—]_2^{2+}$ [14)]

[14)]	ПР	т. пл.	ΔH	Hg—Г
Hg_2F_2, крист., желт.; + H_2O ⟶ Hg + + HГ + HgO↓	—	570	−485	2.14
Hg_2Cl_2↓, "каломель", крист., бц., р. в HNO_3	10^{-18}	400 разл.	−265	2.43
Hg_2Br_2↓, крист., бц.	10^{-23}	340 возг.	−205	2.71
Hg_2I_2↓, желто-зел., неуст.;	10^{-28}	290	−96	2.69

+ I^- ⟶ Hg↓ + $[HgI_4]^{2-}$
В стр. – линейные мол. Г—Hg—Hg—Г, Hg—Hg 2.49−2.69

$Hg_2(SCN)_2$↓, бел., оч. неустойчивы; ⟶ Hg + $Hg(SCN)_2$↓
$Hg_2(N_3)_2$↓, крист., бел., светочувствительны, взр.

2+

$Hg(NO_3)_2$ → (400°, −NO_2 −O_2) →

HgO↓, крист., желт. или красн., $\underset{}{\overset{t}{\rightleftarrows}}$ черн. (различаются только размером частиц), летучи, разл. 400, ΔH = −92, р. в к.; + MГ $\xrightarrow[(H_2O)]{}$ $HgГ_2$ + MOH, в ромб. стр. – плоские зигзагообразные цепи, ∠OHgO 179 (sp), "монтроидит"
⇅ H_2O
$Hg(OH)_2$ (?), ПР = 10^{-16}, $K_{осн.\,1,2} = 10^{-22}$

HgO → H_2O_2 (−20°)
HgO → $M^{II}O + O_2$ (p)
HgO → HgX_2

$Hg_2O(OH)ClO_4$; $Hg_3O_2(ClO_4)_2$, разл. 430
$HgSO_4 \cdot 2H_2O$↓ = $[Hg(OHg)_2]^{2+}(SO_4)^{2-}$, крист., желт., "шуеттеит"
$Hg_3O_2(NO_3)_2$, в стр. – гофрированные слои $[Hg_3O_2]$
$HgCO_3 \cdot nHgO$↓, n = 2 (кор.), 3 (желт.)
HgF(OH), в стр. – цепи окт., Hg—O 2.69, Hg—F 2.50
$2HgCl_2 \cdot HgO$ = $[O(HgCl)_3]Cl$, бц.; **$HgCl_2 \cdot nHgO$**, n = 1 (= $Hg_2O_2Cl_2$, в стр. – тр-к $[Hg_3]$), 2 (черн., = $[Hg_2(OHg)_4Cl]Cl_3$), 3 (желт.), 4 (красн. и черн.)
$HgI_2 \cdot HgO \cdot HClO_4$ = $[O(HgI)_2(HgOH)]^+(ClO_4)^-$, в стр. – линейные гр. $[HgO_2]$ (sp) и тр-ки $[Hg_3O]$ (sp^2-O), Hg—O 1.9−2.1
$Hg(CN)_2 \cdot HgO$↓, крист., бел., в стр. – мол. $O[HgCN]_2$ [14)]

↑ HgO; H_2O; ← OH^-

Hg → (N_2O_4; NO_2) →

$Hg(ClO_4)_2$, т. пл. 170, $\xleftarrow{HClO_4}$ **$\cdot nH_2O$**, n = 2, 6, хор. р. в H_2O, оч. сл. гидрол.; в стр. – окт. $[Hg(H_2O)_6]^{2+}$, Hg—O 2.34 [2)]
$Hg(ClO_3)_2$, иглы., бц., хор. р. в H_2O; **$Hg(ClO_2)_2$↓**, крист., красн.; **$Hg(BrO_3)_2 \cdot 2H_2O$↓**, бц., разл. 130; **$Hg(IO_3)_2$↓**, порошок., бел.; **Hg_2HIO_6**, кор., **$Hg_3(H_2IO_6)_2$**, желт.; **HgH_3IO_6**, бц.; **$Hg_3(IO_5)_2$**, черн.; **$Hg_5(IO_6)_2$** [10)]

$HgSO_4$, крист., бц. ($\xrightarrow{t}$ желт., красн.); $\xrightarrow{500°}$ Hg + SO_2 + O_2; в стр. – окт. $[HgO_6]$, Hg—O 2.10−2.17; **$\cdot H_2O$**, в стр. – колонки окт., Hg—O 2.18−2.51; **$\cdot 2H_2O$**, в стр. – графитоподобные слои из ат. Hg и O; **$3HgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 2H_2O$** [10)]
$HgSO_3$↓; $HgCrO_4$↓, крист., красн.; **$HgSeO_4 \cdot H_2O$**, в стр. – тетраэдры $[HgO_3(OH)]$, Hg—O 2.26−2.50;
$Hg_2(SeO_3)_2 \cdot H_2O$, к.ч. Hg = 5 и 7, Hg—O 2.06−2.75 [10)]
$Hg(NO_3)_2$, крист., бц., гигр., т. пл. 79; **$\cdot N_2O_4$; $\cdot nH_2O$**, n = 1, 0.5, хор. р. в H_2O, сильно дис., гидрол.
$Hg(NO_2)_2$, разл. 65 [10)]
$Hg_3(PO_4)_2$↓, бел., р. в HCl, HNO_3, в стр. – сетка тетрэдров $[PO_4]$ и гр. [O—Hg—O], ∠OHgO 166 [3)]; **$Hg_3(AsO_4)_2$↓**, желт.;
$HgCO_3$ (?)↓, желт.; **$Hg(CH_3COO)_2$**, крист., бц., разл. 180, светочувствительны, хор. р. в H_2O, $K_{дис.} = 10^{-9}$, в стр. – цепи искаж. квадратов $[HgO_4]$, Hg—O 2.07 (конц.), 2.73 (мост.) [3)]; **HgC_2O_4↓**

Hg → ($Г_2$; HI) →

[5)]	т. пл.	т. к.	ΔH	Hg—Г (тв.)	
HgF_2↓, крист., бц.; + H_2O ⟶ гидрол.	645	650	−397	2.43	**$\cdot 2H_2O$**
$HgCl_2$, крист., бц., "сулема", р. в H_2O, сп., эф.	280	304 возг.	−231	2.29	
HgClI↓, крист., красн.	153	315	—	—	
$HgBr_2$, крист., бц., мало р. в H_2O	238	322	−175	2.48	
HgBrI, крист., желт.	229	360	—	—	
HgI_2↓, крист., красн. (тетраг.), ПР = 10^{-12},	—	—	—	—	
р. в бзл., эф., $CHCl_3$; $\xrightarrow{131°}$ желт. (ромб.)	259	354	−105	—	

Стр. HgF_2 типа CaF_2 (к. ч. Hg 8); в стр. $HgГ_2$ (Г = Cl, Br, I желт.) – линейные мол.; в стр. HgI_2 – красн. – слои тетраэдров $[HgI_{4/2}]$; в стр. $HgF_2 \cdot H_2O$ – слои антипризм $[HgO_4F_4]$.
В распл. $2HgГ_2 \rightleftarrows HgГ^+ + HgГ_3^-$, $K_{дис.} = 10^{-8}$ (Br); р. в H_2O $HgF_2 \gg HgI_2$, оч. мало дис.; р в сп., эф., ац. (Г = Cl−I); **$[HgГ_2 \cdot L]_2$; $HgГ_2 \cdot 2L$**, L = R_2S, R_3P, R_3As

$[HgI]^+X^-$, X = Г, NO_3, BH_4, $[MF_6]/2$ (M = Ti, Zr, Sn) [5)]

Hg → (HNO_3 + EtOH) →

$Hg(CN)_2$, крист., бц., разл. 320, р. в H_2O 100 г/л, в р-ре не дис.
$[M(CN)_n]$↓ + Hg^{2+} ⟶ $Hg(CN)_2$ + M^{n+}]; в стр. – линнейные мол.
$[HgCN]^+X^-$, X = NO_3, $[MF_6]/2$ (M = Ti, Zr, Sn) [5)]
$Hg(SCN)_2$↓, иглы, бц., разл. 165 со вспучиванием ("фараоновы змеи"), в стр. – искаж. окт. [7)]
Hg(SCN)Г, Г = Cl, Br, в стр. – искаж. окт. $[HgГ_3SN_2]$, Hg—S 2.31, Hg—Г 2.29 (Cl); 2.41 (Br); Hg—N 2.80
$Hg(CNO)_2 \cdot 1/2H_2O$, фульминат ("гремучая ртуть", детонатор)

Hg → (S (20°)) →; (HgX_2; HNO_3; H_2SO_4)

HgS: ΔH = −58, стр. тип сфалерита, в стр. – цепи, аналогичные HgO, Hg—S 2.53; р. в HI и ц. в.
S_n^{2-} ↓↑ 344°
α-, гексаг., красн., "киноварь" ("циннабарит"), d = 8.1, возг. 559 [11)], в стр. – спирали Hg—S—Hg, Hg—S 2.36 и 3.1−3.3, ∠SHgS 172

← K_2S (конц.) [но не $(NH_4)_2S$]; → H_2O

$[HgL_2]X_2$, L = HgO, HgI_2, AgBr, X = ClO_4, $SO_4/2$, $SeO_4/2$, $CrO_4/2$, катион – полимер [5)]
$[Hg(SHg)_2]X_2$, X = $SO_4/2$, F, Cl (бел.), Br (желт.), NO_3 (бел.), I (оранж.), BF_4, $ЭF_6$ (Э = Si−Sn, Ti, Zr, Nb, Sb); $\xrightarrow{h\nu\text{-B}}$ черн.
$Hg[S]_2$, крист., бц., с сильн. двулучепреломлением; $\xrightarrow{390°}$ HgS + S
HgSe, черн., т. пл. 799, ΔH = −46, "тимманит"
HgTe, черн., т. пл. 667, ΔH = −13, "колорадоит"; p ($15 \cdot 10^6$ Па) ⟶ Hg + Te; стр. тип сфалерита
$Hg(N_3)_2$↓, крист., бц., оч. взр.

Hg^{2+} → (C_2H_2) →
HgC_2↓, ацетилид, взр. в сухом сост., стр. тип CaC_2, Hg—C 1.17, C≡C 1.19; + HCl + H_2O ⟶ $HgCl_2$ + CH_3CHO (ср. р-цию Кучерова)

HgO → (EtOH + NaOH (t)) →
$[(HOHg—)(OHg_2=)C—]_2$ (?), "осн. Гофмана"
↓ RCOOH
$C(HgOCOR)_4$, R = Me, CF_3, в мол. – тетраэдр $[CHg_4]$, ∠CHgO 175, Hg—C 2.04, Hg—O 2.06 [8)]

АММИНО-, АМИДО-, И НИТРИДОКОМПЛЕКСЫ Hg(II)

$HgCl_2$ → (ж. NH_3) →
$[Hg(NH_3)_2Г_2]$↓, Г = Cl ("плавкий бел. преципитат", т. пл. 300), Br (бел. т. пл. 180), I (бел. или св.-желт.), в стр. – тетраэдрические мол., Hg—N 2.11
$[HgNH_2]Г$, Г = F−I [6)]
$[HgNH_2]Cl$↓, хлорид амидортути ("неплавкий бел. преципитат"); $\xrightarrow{t}$ Hg_2Cl_2 + NH_3 + N_2; р. в разб. к., катион – зигзагообразная цепь, к. ч. Hg 2 (sp)
↓ H_2O
$[Hg_2N]OH \cdot nH_2O$, n = 2, 1, 0, "осн. Миллона", крист., желт., в стр. – трехмерная сетка тетраэдров $[NHg_{4/2}]$, гр. [N—Hg—N] линейна (sp), Hg—N 2.07, H_2O и OH^- – в пустотах
↓ HX
$[Hg_2N]X \cdot nH_2O$↓, X = Cl ("мозезит"), (Cl, SO_4) "клейнит", CN, NO_3, $SO_4/2$, $CO_3/2$, крист., желт., I ($\cdot H_2O$), бур., т. пл. ≈130, взр.
Hg_3N_2, крист., кор., взр.

NH_4OH → (H_2O; $HgГ_2$ (конц. р-р) + NH_4^+) → $[Hg(NH_3)_2Г_2]$
NH_4OH → ($HgГ_2$ (разб. р-р)) → $[HgNH_2]Cl$
NH_4OH → (HgO (желт.)) → $[Hg_2N]OH \cdot nH_2O$
NH_4OH → ($M_2[HgI_4]$) → $[Hg_2N]X \cdot nH_2O$

ИОНЫ ЦИНКА, КАДМИЯ И РТУТИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

(все ионы бц.)

Перекись [18]
HgO_2, крист., оранж., взр. при ударе
α- в стр. цепи $[-Hg-O-O-]_\infty$
β- с линейными гр. [OHgO],
Hg—O 2.10, 2.77–2.92,
O—O 1.47

(15%)
(30%)

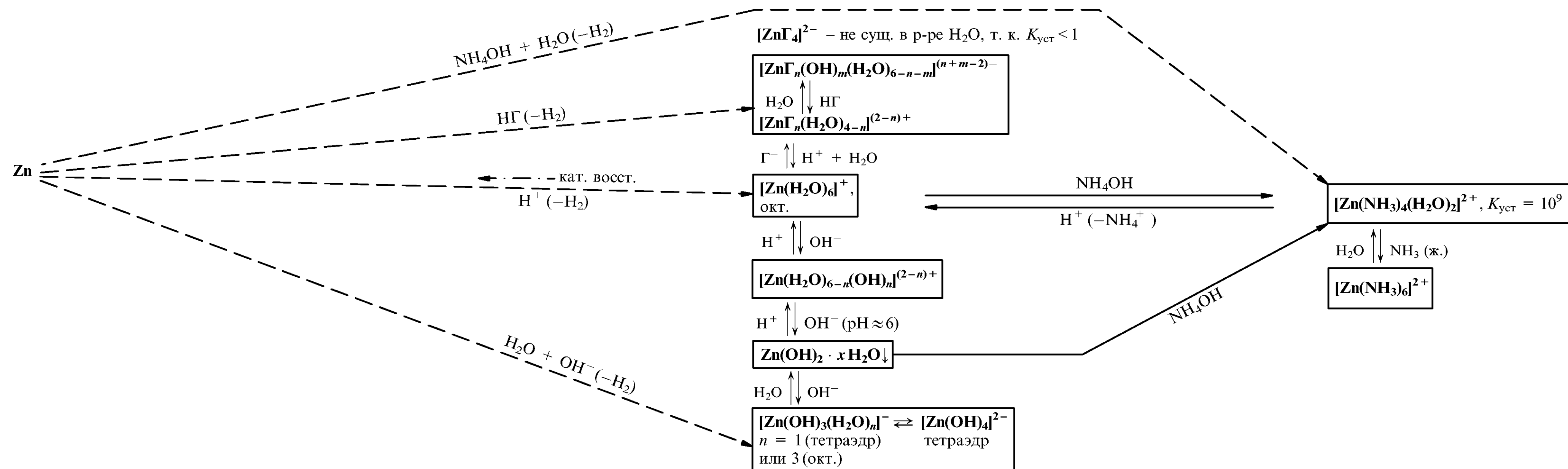
Меркураты [20]
$M_2[HgO_2]$, крист., бц., гигр.
$M^{II}[HgO_2]$, M^{II} = Sr, Ba,
анион – гантель,
Hg—O 1.95–2.00

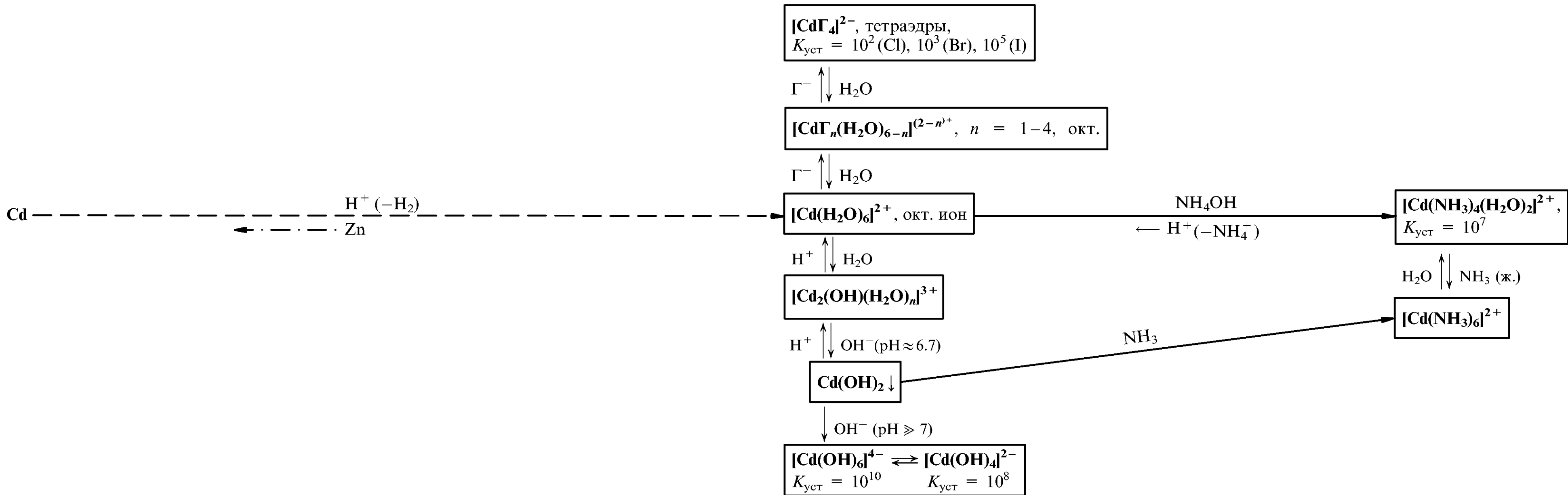
$K_2[Hg(SO_3)_2] \cdot nH_2O$, уст. при pH > 7, $K_{уст}$ = 10^{24}
$K_6[Hg(S_2O_3)_4]$, $K_{уст}$ = 10^{34}
$M_2[Hg(NO_3)_4]$
$M_2[Hg(NO_2)_4]$, $K_{уст}$ = 10^{13}
$K_3[Hg(NO_2)_4](NO_3)$, крист., желт.,
NO_2^- бидентатны, к. ч. Hg 8, Hg—O ≈ 2.4
$M_2[Hg(C_2O_4)_2]$
$M_2[Hg(CH_3COO)_4]$ [15]

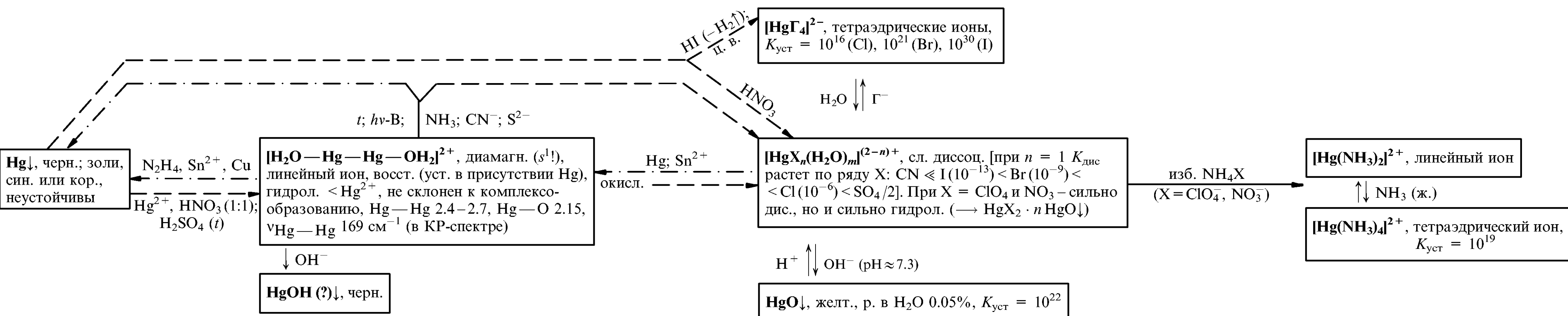
$MHgF_3$, M = K–Cs, гидрол.
$MHgCl_3$, в стр. – цепи искаж. тетраэдров $[HgCl_2Cl_{2/2}]$, Hg—Cl 2.3 (конц.), 2.75 и 3.22 (мост.) [4]
$H_2[HgCl_4] \cdot 3H_2O$; M_2HgCl_4, в стр. – колонки искаж. окт. $[HgCl_2Cl_{4/2}]$ с общ. ребрами, Hg—Cl 2.29 и 2.9–3.1, $K_{уст}$ = 10^{15}
$Cs_3[HgCl_4]Cl$ [4]
$[R_4N][HgBr_3]$, анион – тр-к, Hg—Br 2.52
$Cs_3[HgBr_4]Br$, анион – тетраэдр
$M_2[HgBr_4]$, $K_{уст}$ = 10^{22}; **$M_4[HgBr_6]$**
$M[Hg_5Г_{11}]$, Г = Cl, Br, в стр. – каркас сплющенных окт., Hg—Cl ~2.29 и ~3.2 [4]
$CsHg_2Br_5$ = $Cs[HgBr_3] \cdot HgBr_2$, Hg—Br 2.46–3.23
$Cs_2[HgBr_4]$, анион – искаж. тетраэдр, Hg—Br 2.55–2.60
$M[HgI_3]$, M = K, $[R_4N]$, $[R_3S]$, крист., желт., анион – тр-к или цепь тетраэдров, Hg—I 2.6–2.9 [4]
$H[HgI_3] \cdot 4H_2O$
$M_2[HgI_4]$, M = K (· 2 H_2O, "реактив Несслера"), Ba/2 (· 5 H_2O↓), Cu^I, Ag, крист., желт., анион – тетраэдр, Hg—I 2.78, $K_{уст}$ = 10^{30}
$Cs_2Hg_3I_8$, в стр. – каркас искаж. тетраэдров $[HgI_4]$, Hg—I 2.65–2.95
$(NH_4)_4[HgI_6]$; Cs_3HgI_5 [13]

$M[Hg(CN)_2X]$
$Cs[Hg(CN)_3]$, анион – цепи тр-ков $[HgC_3]$ [9]
$M_2[Hg(CN)_4]$, бц., анион – тетраэдр, $K_{уст}$ = 10^{41}
$M_3[Hg(CN)_5]$; $M_4[Hg(CN)_6]$
$M_2[Hg(SCN)_4]$, M = H, K, $M^{II}/2$ (Co, Mg, Ni, Cu, Zn, Ca), крист., желт., анион – тетраэдр, Hg—S 2.56, $K_{уст}$ = 10^{22} [12]
$M[Hg(SCN)_3]$, M = K–Cs, анион – 2 тетраэдра $[HgS_4]$ с общ. ребром [9]

$K[Hg(—NCO)_3]$, анион – 2 квадрата с общ. стороной, Hg—N 2.07, 2.47
$M_2[Hg_3(NCO)_8]$, M = K–Cs, в стр. – сплющенный окт., Hg—N 2.03 и ~3.0 [16]
$K[HgS_2] \cdot 5H_2O$, неустойчив
$Ba[Hg(C≡CH)_4] \cdot 2NH_3$, бц., взр.







ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ, ФРАНЦИЙ

					э.о.
Литий	Li^0	2s ↓			1.0
Натрий	Na^0	3s ↓	3p	3d	1.0
Калий	K^0	4s ↓	4p	4d	0.9
Рубидий	Rb^0	5s ↓	5p	5d	0.8
Цезий	Cs^0	6s ↓	6p	6d	0.8
Франций	Fr^0	7s ↓	7p	7d	0.8

Образование Fr при радиоактивном распаде:

$^{235}_{92}U \xrightarrow{\alpha} \ldots {}^{227}_{89}Ac \xrightarrow[\alpha]{(1.2\%)} {}^{223}_{87}\mathbf{Fr} \xrightarrow{\beta^-,\alpha}$ 21 мин.

Синтез:

$^{238}_{92}U\ (p,\ 6p\ 21n)\ {}^{212}_{87}\mathbf{Fr}$ 19.3 мин.

Fr^+ соосаждается с Cs^+ в виде $M_3[P(W_{12}O_{40})] \cdot n\,H_2O$↓

Субокислы 9)

Cs_4O	Cs_7O	$Cs_{11}O_3$
разл. 10	ж., бц., d = 2.2, т. пл. −4	крист., черн., d = 6.21, т. пл. 52, проводник

в стр. – кластеры $[Cs_{11}O_3]$, Cs—Cs 3.3–4.3

Rb_6O; Rb_9O_2; $Rb_7Cs_{11}O_3$; $RbCs_{11}O_3$, Rb—Rb 3.54–4.05

(Rb → субокислы)

Окислы, крист., гигр., возг. вак. (10^{-5}мм), стр. тип *анти*-CaF_2 (к. ч. M 4); стр. Cs_2O – типа *анти*-$CdCl_2$ (к. ч. Cs 3)

	Li_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O	Cs_2O
	бц.	бц.	желт.	желт.	оранж.
т. пл.	1570	—	740	—	495
т. к.	2600	—	—	—	—
разл.	>1000	400	—	400	300
ΔH	−594	−418	−340	−331	−318

$\xrightarrow{t}$ окраска усиливается; $\xrightarrow{t}$ M_2O_2 + M; в г. – линейные(?) мол. (Li—O 1.60); **K[LiO]** 12)

Li_2CO_3 (700°, вак.) $-CO_2$ → окислы

Окислы → перекиси: O_2 (t, Li–p); перекиси → окислы: M

Перекиси, крист., бц., гигр. (желт. из-за примеси MO_2), диамагн., O—O 1.50–1.54 (1σ-связь) 2)

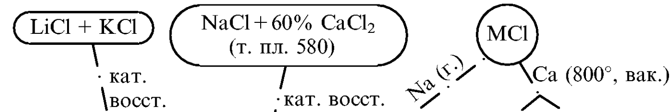
	Li_2O_2	Na_2O_2	K_2O_2	Rb_2O_2	Cs_2O_2
т. пл.	—	596	490	567	597
разл.	342	675	—	—	650
ΔH	−636	−510	−494	−422	−402
	· 2 H₂O · H₂O₂ **· n H₂O**, n = 1, 2	**· 4 H₂O₂** **· 4 H₂O · 2 H₂O₂** **· 8 H₂O**	**· 4 H₂O₂**	**· 4 H₂O₂** —	**· 4 H₂O₂** —

В стр. K_2O_2 – куб. пл. упак. анионов, K—O 2.68–2.71; $+H_2O \longrightarrow H_2O_2 + MOH$; сильн. окисл.: + Fe $\xrightarrow{t}$ M_2FeO_4;

LiOH → перекиси: 30% H_2O_2

Перекиси → EtOH (<0°, −EtONa) →

NaOOH↓, порошок, бел., оч. сильн. окисл.; + $CO_2 \longrightarrow NaHCO_4$



LiCl + KCl → · кат. восст. → Li; NaCl + 60% $CaCl_2$ (т. пл. 580) → · кат. восст. → Na; MCl → Na (г.) → K; MCl → Ca (800°, вак.) → Rb, Cs

Li		Na	K	Rb	Cs	Fr
мет., серебристо-бел.					золотистый	—
мягкие						
Твердость (алмаз – 10)	0.6	0.4	0.5	0.3	0.2	—
окисляются возд. с воспл.						—
d	0.54	0.97	0.86	1.52	1.90	2.46
т. пл.	180	97.8	64	39	28.7	23 (−90?)
т. к.	1337	886	776	696	705	669
$E_0 M^+/M_{тв}$	−3.04	−2.71	−2.92	−2.92	−2.92	—

$+H_2O \longrightarrow [H\uparrow]$; р. в ж. NH_3 (гол. р-ры), $[M(NH_3)_6] \rightleftarrows [M(NH_3)_6]^+ + [e(NH_3)_n]^-$("поляроны"); $\longrightarrow MNH_2 + H_2$ (Na – медл., Cs – мгнов.)

р. в RNH_2, R_3N (Li, Na) | р. в Thf, диглиме (<10^{-4}M, гол. р-ры) (K–Fr)

куб. стр. (тип α-Fe)

	Li	Na	K	Rb	Cs
a	3.50	4.28	5.33	5.62	6.08
M—M	3.10	3.80	4.70	4.96	5.34

↑ > −195°

куб. пл. упак.

	Li	Na
a	4.41	5.34

в г. – одноатомные мол. и M_2 (< 5%)

	Li	Na	K	Rb	Cs
M—M	2.67	3.08 красн.	3.93 фиол.	4.32 оранж.	4.55
ΔH M_2	−107	−72	−49	−45	−44

Металлы → субокислы: O_2 (вак., 50°); металлы → окислы: O_2 (Li – красн. пламя, K, Rb, Cs – распл., изб.); металлы → перекиси: (Na – желт. пламя)

Металлы → щелочи: H_2O ($-H_2$)

M_3N → металлы: (t, вак., $-N_2$)

↓ Hg (+Q)

Амальгамы
тв. или пастообразные в-ва, сильн. восст. В системах M—Hg сущ. соединения со следующим соотношением M:Hg

Li	Na	K	Rb	Cs
6:1 и*				
3:1 к	3:1 и (35°)			
2:1 и	5:2 и (66°)			
	3:2 и (119°)			
1:1 к	1:1 к (212°)	1:1 и		
	7:8 и (222°)		7:8 и	
			3:4 и	
1:2 и	1:2 к (345°)	1:2 к	1:2 к	1:2 к
1:3 и		1:3 и	2:7 к	
	1:4 и (136°)		5:18 и	1:4 к
		2:9 и	2:9 и	
			1:6 и	1:6 к
		1:9 и	1:9 и	1:10 и

* и – инконгруэнтное пл., к – конгруэнтное пл.

Металлы → (ж. NH_3) Dipy + Thf →

[Li(NH₃)₄]
[LiDipy]; [MDipy] · 2.6 Thf, крист., темно-красн. (Na), св.-фиол. (K), окисл. на возд.
[NaPy₂], крист., темно-зел.

Окислы → щелочи: H_2O; NaN_3 ($-N_2$) → окислы

Щелочи, крист., бц., возг. ≈400, р. в H_2O и сп. CsOH ⩾ LiOH, р. в ж. NH_3, распл. реаг. со стеклом, (Pt + O_2); не р. Ag, Ni, Fe, летучи (кроме LiOH).

	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
т. пл.	473	321	405	382	339
т. к.	925	1390	1320	—	—
разл.	600	> 2000	> 2000	—	—
ΔH	−487	−428	−427	−414	−407
	· H₂O	**· n H₂O**			
		n = 7, 4 (т. пл. 7), 3.5 (16), 2 (13), 1 (64)	n = 4, 2, 1	n = 2 (т. пл. 310), 1	n = 3, 2, 1 (т. пл. 180, разл. 400), 0.5
$K_{дис}$	1.5	3.4	5.1	—	—

В стр. LiOH (типа *анти*-PbO) – слои пирамид $[(OH)Li_{4/4}]$, α-NaOH и α-KOH изостр. TlI-желт., к. ч. M и O 7; RbOH (4 формы) – слои тетраг. пирамид; CsOH – *анти*-TlI. В г. – димеры, $\xrightarrow{1000°}$ MOH, линейные мол., M—O 2.18 (K), 2.30 (Rb), 2.40 (Cs); окисл. (t): + M $\longrightarrow Na_nMO_m + H_2$ (M = Ti–Mn); + Na $\longrightarrow$ NaH + Na_2O. В стр. $LiOH \cdot H_2O$ – цепи тетраэдров $[Li(OH)_{2/2}(H_2O)_{2/2}]$; в стр. $NaOH \cdot 4\,H_2O$ – триг. бипир. $[NaO_5]$; в стр. $RbOH \cdot H_2O$ – каркас кубов $[RbO_8]$, Rb—O 3.05 13)

MCl → щелочи: H_2O эл-лиз ($-H_2-Cl_2$); MCl + H_2O (кат. восст., $-Cl_2$)

Щелочи → MHCO₃: CO_2; $(NH_4)_2CO_3$; ← $Ca(OH)_2$ (каустификация)

Сульфаты → щелочи: $Ba(OH)_2$ ($-BaSO_4$↓)

$MClO_4$, M = Li (т. пл. 247, разл. 500, хор. р. в сп., эф.; **· 3 H₂O**, т. пл. 95 с разл., р. в H_2O, сп., эф.; в стр. – ленты окт. $[Li(H_2O)_{6/2}]$), Na (т. пл. 482 с разл.; **· H₂O**, разл. 130, хор. р. в H_2O, сп.), K (т. пл. 610 с разл., р. в H_2O ≈1%), Rb↓ и Cs↓ (т. пл. ≈700 с разл.), Fr↓
$MClO_3$, M = Li (т. пл. 129, разл. 270; **· 0.5 H₂O**, т. пл. 65), Na (т. пл. 262), K ("бертолетова соль", т. пл. 368, разл. 400), Rb, р. в H_2O Li ⩾ Cs
$MBrO_3$, M = Na (т. пл. 381), K (434, с разл.); Rb (т. пл. 430); Cs (т. пл. 420), р. в H_2O Na ⩾ K–Cs
MIO_3, M = Li, Na, K (т. пл. 560), Rb, Cs, мало р. в H_2O; **· n HIO₃**
MIO_4, M = Na (разл. 300, **· 3 H₂O**), K↓ (т. пл. 582), Rb↓, Cs↓
(см. также Табл. "Галогены")

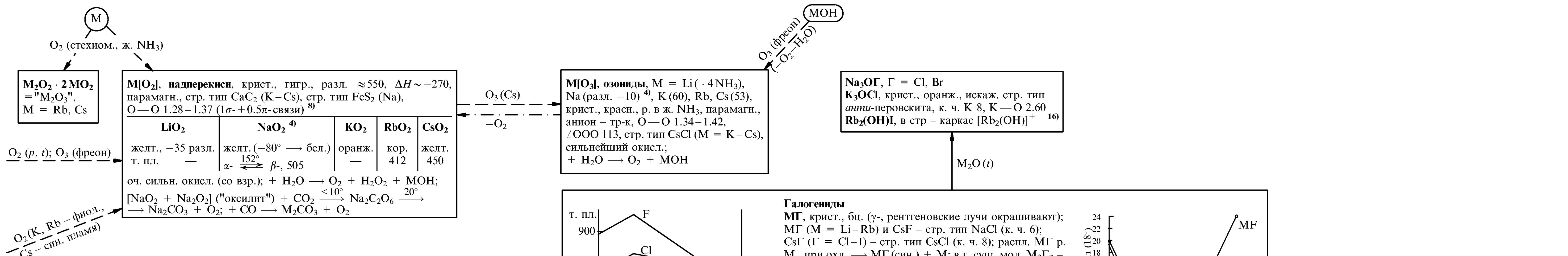
$MHSO_4$, M = Li (т. пл. 170), Na (186, **· H₂O**, т. пл. 58), K (210, "меркаллит"), Cs; **· 0.5 H₂SO₄**, M = Li, в стр. – пары тетраэдров $[Li_2O_6]$, Li—O 1.86–2.01 14), Na **· n H₂SO₄**, (n = 1, $M(H_3O)(HSO_4)_2$), n = 2, 3, M = Na, K, Cs 14)
Li_2SO_4, т. пл. 860; **· H₂O**, оч. хор. р. в H_2O, ΔH р. > 0; **· M₂SO₄**, M = Na, K, NH_4; **· 2 M₂SO₄ · 9 H₂O**, M = Na, K
Na_2SO_4, т. пл. 884, т. к. 1430, "теннардит", ΔH р. > 0; **· n H₂O**, n = 7 (метастаб.), 10 ("мирабилит", "глауберова соль"), ΔH р. < 0; разл. 32.4 (−10 H_2O)
M_2SO_4, M = K (т. пл. 1076, т. к. > 2000), Rb (т. пл. 1066), Cs (т. пл. 1019, возг. 900); летучесть Li > Na < K < Rb < Cs, в г. – мол. M_2SO_4 (M = K–Cs), ΔH р. < 0
· $M_2^{III}(SO_4)_3$ · 24 H₂O = $[M^I(H_2O)_6] \cdot [M^{III}(H_2O)_6](SO_4)_2$, M^{III} = Al, V–Co и т. д., "квасцы", крист., куб., ΔH р. ⩽ 0, р. K ⩾ Cs
· $M^{II}SO_4$ · 6 H₂O, M^I = Na–Cs, Tl, NH_4, M^{II} = Mg, Mn–Zn, Cd, соли Туттона ("шениты").
$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2\,CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$, "полигалит"
M_2SO_3; $M_2S_2O_8$; $M_2S_nO_6$ и т. д. (см. Табл. "Сера")
$M_2S_2O_7$, M = Li (т. пл. 205), Na (405), K (440), Rb (401), Cs (280)

MNO_3, M = Li (т. пл. 261, разл. 475; **· 3 H₂O**), Na (т. пл. 308, разл. 380, "чилийская селитра"), K (т. пл. 334, "калийная селитра"), Rb (т. пл. 313; **· n HNO₃**, n = 1; 2), Cs (т. пл. 414, разл. 585; **· n HNO₃**, n = 1 и 2, т. пл. 104 и 39); р. в H_2O Li ⩾ Cs, р. в ж. NH_3, в г. сущ. мол., стр. аналоги HNO_3, Li—O 1.60, N—O 1.40 и 1.22; ∠LiON 105, ∠ONO 134; $\xrightarrow{t}$ $MNO_2 + O_2$
MNO_2; $M_2N_2O_4$, $M_2N_2O_3$ и т. д. (см. Табл. "Азот")

M_3PO_4, M = Li↓ (т. пл. 837; **· n H₂O**, n = 1/2, 12↓), Na (1340; **· n H₂O**, n = 10, 12), K (1340)
MH_2PO_4, M = Li (разл. 100), Na (разл. 200; **· n H₂O**, n = 1, 2), K (т. пл. 253 с разл.); **$MH_5(PO_4)_2$**, M = K–Cs 11)
M_2HPO_4, M = Li (разл. 100), Na (**· n H₂O**, n = 2, 7, 12), K
Li(Mn,Fe)PO₄, "литиофилит", "трифилит"
LiAl[PO₄](F,OH), "амблигонит"
MPO_3; MH_2PO_2; M_2HPO_3; $M_4P_2O_7$; $Rb_2H_2P_2O_7 \cdot 1/2\,H_2O$ 15) и т. д. (см. Табл. "Фосфор");
$M_3[P(Mo_{12}O_{40})]$, M = Li–Na (р. в H_2O), K–Cs↓
$M_4[Si(W_{12}O_{40})]$, M = K–Cs↓ (используют для выделения Rb и Cs)
M[Sb(OH)₆], M = Li, Na↓, K
$M_3SbГ_6$, Г = Cl, Br, M = Li, Na (р. в H_2O), K–Fr↓
$MBiI_4$, M = K–Cs↓

NaCl → C + O_2 (t) → $MHCO_3$; NaCl → NH_4HCO_3 (метод Сольвэ) →

$MHCO_3$, M = Li (разл. ≈0, сущ. в р-ре), Na (разл. 160, "нахколит"), K (разл. 100, "калицинит"), Rb (· H_2O), Cs (разл. 175), р. в H_2O Cs ⩾ Na
Na_2CO_3, т. пл. 854 ("сода кальцинированная"), **· n H₂O**, n = 1 (разл. 107, "термонатрит"), 7 (разл. 32), 10 (т. пл. 34.5, "сода крист."), **· 1.5 H₂O₂ · H₂O** ("персоль"), **· n CaCO₃**, n = 1 (**· 2 H₂O**, "пирссонит", **· 5 H₂O**, "гейлюссит"), 2 ("шортит")
M_2CO_3, крист., гигр., M = Li↓ (т. пл. 735, р. в присутствии др. M_2CO_3), K ("поташ", **· n H₂O**, n = 2, 1.5; **· CaCO₃**, "ферчилдит"), Rb (т. пл. 873, разл. 900, **· H₂O**), Cs (разл. 610), р. в H_2O Cs ⩾ Li
$MHC_4H_4O_6$, гидротартраты, M = Li, Na (р. в H_2O); NH_4, K–Fr↓ (р. в к. и щ.); **$M_2C_4H_4O_6$**, тартраты, хор. р. в H_2O
$MZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 6\,H_2O$, M = Li↓, Na↓, крист., желто-зел.
RCOOM, $M_2C_2O_4$, MNCO, MNCS и т. д., см. Табл. "Углерод"
$RbH(CH_3COO)_2$; $Cs_3[H_5(CH_3COO)_8]$ 10)



$M_2O_2 \cdot 2MO_2$ = "M_2O_3", M = Rb, Cs

M[O_2], надперекиси, крист., гигр., разл. ≈550, $\Delta H \sim -270$, парамагн., стр. тип CaC_2 (K – Cs), стр. тип FeS_2 (Na), O — O 1.28 – 1.37 (1σ- + 0.5π- связи) [8)]

	LiO_2	**NaO_2** [4)]	**KO_2**	**RbO_2**	**CsO_2**
	желт., –35 разл.	желт. (–80° ⟶ бел.)	оранж.	кор.	желт.
т. пл.	—	α- $\overset{152^\circ}{\rightleftarrows}$ β-, 505	—	412	450

оч. сильн. окисл. (со взр.); + $H_2O \longrightarrow O_2 + H_2O_2 + MOH$;
[$NaO_2 + Na_2O_2$] ("оксилит") + $CO_2 \xrightarrow{<10^\circ} Na_2C_2O_6 \xrightarrow{20^\circ}$ $\longrightarrow Na_2CO_3 + O_2$; + CO $\longrightarrow M_2CO_3 + O_2$

M[O_3], озониды, M = Li (· 4 NH_3), Na (разл. –10) [4)], K (60), Rb, Cs (53), крист., красн., р. в ж. NH_3, парамагн., анион – тр-к, O — O 1.34 – 1.42, ∠OOO 113, стр. тип CsCl (M = K – Cs), сильнейший окисл.;
+ $H_2O \longrightarrow O_2$ + MOH

$Na_3O\Gamma$, Г = Cl, Br
K_3OCl, крист., оранж., искаж. стр. тип *анти*-перовскита, к. ч. K 8, K — O 2.60
$Rb_2(OH)I$, в стр – каркас $[Rb_2(OH)]^+$ [16)]

M_2SiO_3, M = Li↓, Na ("ж. стекло"), K – Cs (см. Табл. "Кремний")
LiAl[SiO_3]$_2$, "сподумен" ("пироксен")
$KLi_2Al[Si_2O_5]_2(F,OH)_2$, "лепидолит" (слюда, содержит Rb и Cs)
$(Cs,Na)Al(SiO_3)_2 \cdot nH_2O$, "поллуцит" (единственный минерал Cs)
$KNaLi_4Al_4Be_3[B_{10}O_{27}]$, "родицит" (содержит Cs)
$KLiFeAl[AlSi_3O_{10}](F,OH)_2$, "циннвальдит" (содержит Rb)

Галогениды

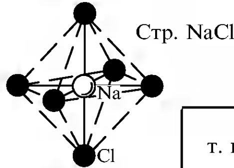
MГ, крист., бц. (γ-, рентгеновские лучи окрашивают); MГ (M = Li – Rb) и CsF – стр. тип NaCl (к. ч. 6); CsГ (Г = Cl – I) – стр. тип CsCl (к. ч. 8); распл. MГ р. M., при охл. ⟶ MГ (син.) + M; в г. сущ. мол. $M_2\Gamma_2$ – плоские ромбы, Li — Г 2.23 (Cl), 2.35 (Br), 2.54 (I), ∠ГLiГ 108 (Cl), 110 (Br), 116 (I); ΔH р. CsCl и RbCl > KCl ≫ NaCl ≈ 0; CsCl и RbCl хор. р. в конц. HCl (в отличие от NaCl и KCl); р. в ж. NH_3 (KBr и KI – хор., NaГ – сл.); MГ (M = Li – K, Г = Cl – I) р. в ROH; р. в EtOH RbCl и CsCl ≫ KCl; LiBr и LiI р. в эф.
$(K,Rb)Cl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, "карналлит" [Cs- и Rb-карналлит р. < K и в отличие от K конгруэнтно]
$KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$, "каинит";
$KCl \cdot CaCl_2$, "хлорокальцит";
$NaI \cdot 4NH_3$ = $[Na(NH_3)_4]^+I^-$, ж., т. пл. +3, разл. ≈25, катион – тетраэдр (См. также Табл. "Галогены")

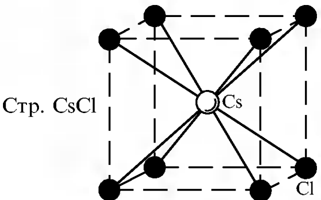
т. пл.; 900; 700; 500; F; Cl; Br; I; ΔH; 600; 400; 200; Li Na K Rb Cs

Т. пл. и ΔH в ряду MГ

Растворимость, моль/л (18°); 0–24; MF; MCl; MBr; MI; Li Na K Rb Cs

Растворимость MГ в H_2O (при 18°)





	т. пл.	т. к.	ΔH	Li — Г (г.)	Li — Г (тв.)	μ(г.)
LiF↓, р. в HF	870	1724	–611	1.56	2.01	6.33
LiCl,	614	1397	–406	2.02	2.56	7.13
· **H_2O**	—	—	—	—	—	—
LiBr,	550	1310	–352	2.17	2.75	6.19
· **2 H_2O**	44	—	—	—	—	—
LiI,	449	1190	–272	2.39	3.00	6.25
· **3 H_2O**	разл. 73	—	—	—	—	—

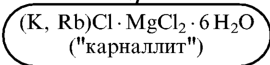
	т. пл.	т. к.	ΔH	Na — Г (г.)	Na — Г (тв.)
NaF, "виллиомит"	997	1785	–569	1.93	2.31
$NaHF_2$	—	—	—	—	—
NaCl, "галит"	801	1465	–410	2.36	2.81
· **2 H_2O**	разл. < 0°	—	—	—	—
NaBr	755	1392	–360	2.50	2.98
· **2 H_2O**	—	—	—	—	—
NaI	662	1304	—	2.71	3.23
· **2 H_2O**	—	—	—	—	—

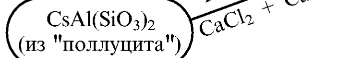
	т. пл.	т. к.	ΔH	K — Г (г.)	K — Г (тв.)	μ(г.)
KF, "кароббиит"	857	1502	–565	2.17	2.67	8.62
· **2 H_2O**	41	—	—	—	—	—
KHF_2	239	—	—	—	—	—
KCl, "сильвин"	776	1407	–434	2.67	3.14	10.27
KBr	735	1383	–393	2.82	3.29	10.41
KI	686	1330	–327	3.05	3.53	11.05
K[I_3], син.	45	разл. 225	—	—	—	—

	т. пл.	т. к.	Rb — Г (г.)	Rb — Г (тв.)
RbF,	798	1408	2.27	2.82
· **nH_2O**, n = 3, 3/2,	—	—	—	—
· **nHF**, n = 1, 2, 3	—	—	—	—
RbCl	726	1395	2.79	3.27
RbBr	682	1352	2.94	3.43
Rb[Br_3]	140 разл.	—	—	—
RbI	642	1304	3.18	3.66
Rb[I_3]	190	—	—	—
Rb[I_n], n = 7, 9, крист., бур.				

	т. пл.	т. к.	ΔH	Cs — Г (г.)	Cs — Г (тв.)	μ(г.)
CsF,	684	1253	–531	2.34	3.00	7.88
· **nH_2O**,		—	—	—	—	—
n = 2/3, 1/5		—	—	—	—	—
· **HF**	—	—	—	—	—	—
CsCl	646	1295	–431	2.91	3.56	10.42
CsBr	638	1297	–410	3.07	3.72	—
Cs[Br_3]	180	—	—	—	—	—
CsI	622	1280	—	3.31	3.95	10.2
Cs[I_3]	207	—	—	—	—	—

дробная кристаллизация





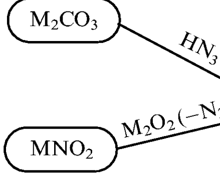
HCl или HBr; $CaCl_2$ + CaO (t)

$MBiCl_4$; M_2BiCl_5; M_3BiCl_6; $Rb_3Bi_2Cl_9$; Cs_4BiCl_7, используются для разделения M^I и выделения Rb и Cs [5)]
$M_2[SiF_6]$, M = Li (· 2 H_2O, разл. 100, хор. р. в H_2O, сп.), Na↓ ("маллардит"), K↓ ("гиератит"), Rb↓, NH_4, Cs (оч. хор. р. в H_2O); $\xrightarrow{t}$ MF + SiF_4
$M_2[SnCl_6]$, M = Li, Na (р. в H_2O), K – Cs↓
$M_2O \cdot nB_2O_3$, см. Табл. "Бор"
M[BF_4], M = Na (т. пл. 384, хор. р. в H_2O, "ферручит"), K↓ (т. пл. 530),
(K,Cs)[BF_4], "авогадрит"
M[BPh_4], M = Li, Na (р. в H_2O), K – Cs↓
$M_3[Co(NO_2)_6]$, крист., желт., M = Li, Na (р. в H_2O), NH_4↓, K – Fr↓
$M_2[PtCl_6]$, крист., желт., M = Li, Na (р. в H_2O), NH_4, K – Fr (мало р. в H_2O, не р. в сп.)

M_2S, крист., бц., гигр., хор. р. в H_2O, сп., сильно гидрол.;
+ O_2 + $H_2O \longrightarrow M_2S_2O_3$ + MOH

	Li_2S	**Na_2S**	**K_2S**	**Rb_2S**	**Cs_2S**
т. пл.	950	1180	840 (?)	—	—
ΔH	–448	–373	–426 (?)	–348	–339
		· **9 H_2O**	· **5 H_2O**	· **4 H_2O**	· **4 H_2O**
		т. пл. 50	60	разл. 200	—
	стр. тип *анти*-CaF_2 [6)]				

MHS, **M_2S_n** (См. Табл. "Сера")



MN_3, крист., бц., $\xrightarrow{t}$ M (высокой чистоты) + N_2 (без взр.); ΔH = +21 (Na), –1 (K), –10 (Cs), хор. р. в H_2O и сп.;
+ $CS_2 \longrightarrow KS(CSN_3)$; + $I_2 \longrightarrow$ KI + N_2

↓ (t, вак., $-N_2$)

M_3N, крист., рубиново-красн., M = Li (т. пл. 845, ΔH = –47), Na (разл. 200), K – Cs (взр.); + $H_2O \longrightarrow NH_3$ + MOH

↓ H_2

Li_2NH, имид, крист., бц., стр. тип *анти*-CaF_2

↓ H_2

MNH_2, крист., бц. или св.-зел., т. пл. 390 (Li), 210 (Na), 338 (K), 309 (Rb), 261 (Cs), возг. ≈400; р. в ж. NH_3;
ж. ⇄ M^+ + $[NH_2]^-$; + H_2O → MOH + NH_3;
хим. акт. $CsNH_2$ ≫ $LiNH_2$ (См. Табл. "Азот")

M: N_2; NH_3; H_2 (800°, Li); (400°, Na – Cs); C (t); C_2H_2 (≈100°, ж. NH_3); ROH ($-H_2$)

Гидриды, крист., бел., гигр., не р. в ж. NH_3 и орг. р-рителях, стр. тип NaCl

	LiH	**NaH**	**KH**	**RbH**	**CsH**
т. пл.	691	≈800	≈400	≈400	≈400 (p H_2, Na – Cs)
ΔH	–91	–56	–57	–54	–56
M — H	2.04	2.44	2.85	3.02	3.19

ж. ⇄ M^+ + H^-, в г. – мол. MH (Li — H 1.60), μ_{LiH} = 5.88, оч. сильн. восст.;
+ $H_2O \longrightarrow H_2$ + MOH; + $CO_2 \longrightarrow$ HCOOM; хим. акт. CsH ≫ LiH

MHC_2, M = Na, K, **гидроацетилиды**

↓ 200° ($-C_2H_2$)

M_2C_2, ацетилиды, M = Li (ΔH = –58), Na, K, крист., бц., хим. оч. акт., воспл. в атм. CO_2, SO_2; + $H_2O \longrightarrow$ MOH + C_2H_2↑ (взр.)
Силициды
Li_4Si, т. пл. 633 с разл., ⟶ Li_2Si, сине-фиол., т. пл. 752
MSi, M = Na – Cs, крист., оч. гигр.; + $H_2O \longrightarrow$ взр.; $\xrightarrow{t}$ **MSi_8**, M = K – Cs
MOR, алкоголяты, крист., бц., оч. гигр., хор. р. в ROH (LiOR-t р. в эф., бзл., C_nH_m), в р-рах дис.;
+ H_2O ⇄ MOR + ROH; стр. аналоги LiOH (M = Li, Na, R = Me, к. ч. 4) или α-KOH (K – Cs, Me, к. ч. 5)
· ***n*ROH**, n = 2 (Li, Me, Et), 5, 4, 3 (Na, Me), 3, 2 (Na, Et, n-, i-Pr, n-, i-Bu); 5, 3, 1 (K, Me); 1 (K, Et), 7, 5, 2, 1 (Rb, Cs, Me), 1 (Cs, Et, Pr) [3,7)]
[MOBu-t]$_4$, M = K – Cs – кубаноподобные тетрамеры, к. ч. 3 (триг. пирамида); к-ры р-ций полимеризации, конденсации, восст. C=O
"MCO" = (MOC≡)$_2$ (См. Табл. "Углерод")

МЕДЬ

Cu^0 [3d ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓] [4s ↓] [4p □□□] [4d □□] э.о. 1.8

$1+(d^{10})$

Cu_2O↓, "красн. окись", "куприт", т. пл. 1236, разл. 1800, $\Delta H = -167$, к. ч. Cu 2 (sp), Cu—O 1.84, $[OCu_4]$ – тетраэдр, ПР = 10^{-15}, р. в NH_4OH, НГ(конц.); + H_2SO_4(разб.) ⟶ Cu↓ + $CuSO_4$

Zn; Fe ($CuCl_2$) кат. восст.; M; H_2; CO (250°); C; O_2 (> 200°)

Cu, мет., желто–красн., ковкий, с высокой тепло- и электропроводностью, $d = 8.9$, т. пл. 1085, т. к. 2540, р. в к.-окисл., NH_4OH, KCN, окисляется на возд., $E_0 Cu^{2+}/Cu_{тв} = +0.34$, $E_0 Cu^{+}/Cu_{тв} = +0.52$, диамагн., в стр. – гранецентрированный куб (куб. пл. упак.)

к. ч. 12 (кубооктаэдр), $a = 3.61$, Cu—Cu 2.56

электролитическое рафинирование в р-ре $CuSO_4$

$(CH_3)_2SO_4$ (160°); $(NH_4)_2SO_4$ + NH_3; M_2O_2 (t), M_2O (t)

Купраты (I) [14]
MCuO, M = Li–K, в стр. – квадрат $[Cu_4O_4]^{4-}$ или цепи квадратов (M = Cs)
$M_3Cu_5O_4$, M = K–Cs, спирали из цепей
$M_3[CuO_2]$, крист., желт., во всех стр. – гантель $[CuO_2]$, Cu—O 1.78–2.09; + H_2O ⟶ Cu↓ + Cu^{II}

H_2SO_4 (200°)

Cu_2SO_4, крист., серые, т. пл. ~400; + H_2O ⟶ Cu↓ + $CuSO_4$; сильн. восст.: + NH_2OH ⟶ NH_3; в стр. – гантели $[CuO_2]$, Cu—O 1.96; · **2 NH_3** [25]
$Cu_2SO_3 \cdot H_2O$↓, крист., бел.; $\xrightarrow{t}$ Cu_2O + SO_2
NO_2 (25°)
$Cu_4N_2O_4$ (?), порошок, кор., гигр.; + H_2O ⟶ NO + …
$CuCH_3COO$↓, иглы, бц., в стр. – плоские цепи из 8-ми членных циклов, в г. – плоский димер, Cu—Cu 2.49, ∠OCuO 172 [1]

H_2 (370°)

(структура: Cu—Cu 2.56, 1.25, 2.3, 1.91, 80°, 87°, 110°, 83°)

M_2SO_3

$M[CuSO_3]$; **$M_3[Cu(SO_3)_2]$**; **$M_5[Cu(SO_3)_3]$**
$K_{уст} = 10^8$; 10^9; 10^{10}
$Cu^{II}[CuSO_3]_2 \cdot 2H_2O$↓, крист., красн.
$M[Cu(S_2O_3)]$; **$M_3[Cu(S_2O_3)_2]$**; **$M_5[Cu(S_2O_3)_3]$**
$K_{уст} = 10^{11}$; 10^{12}; 10^{14}

$CuCl_2$ + H^+; CCl_4 (–C, 700°)

[26]	т. пл.	т. к.	ΔH	ПР	Cu—Г (тв.)
CuCl↓, крист., бел.; $\xrightarrow{178°}$ гол., "нантокит", · $n NH_3$, n=1/2, 3/2	450	1212	−136	10^{-7}	2.34
CuBr↓, крист., бел.	504	1345	−105	10^{-9}	2.46
CuI↓, крист., бел., "маршит"	605	1336	−68	10^{-12}	2.62

CuГ р. в изб. NH_3, MCN, $M_2S_2O_3$.
Стр. CuГ типа сфалерита (к. ч. Cu 4, sp^3), в г. – 6-тичленные циклы $(CuГ)_3$, Cu—Г 2.16 (Cl), 2.44 (I), ∠ClCuCl 150, ∠CuClCu 90

HCl; H_2O; CO

$HCuCl_2$, иглы, перламутровые, анион – гантель, Cu—Cl 2.07
$KCuCl_2$; **K_2CuCl_3**, анионы – цепи тетраэдров с общ. ребрами или вершинами, Cu—Cl 1.92
MCu_2Cl_3
M_2CuBr_3; **$[R_4N]_3[Cu_2Br_5]$**; **$[R_4N]_2[Cu_2Br_4]$**, в стр. – цепи тр-ков с общ. вершинами или сторонами, Cu—Br 2.3–2.4
$[PyH]_2[Cu_5Г_7]$, Г = Br, I
$M[Cu_2I_3]$, цепи тетраэдров; **$M_2[CuI_3]$**, тр-к, Cu—I 2.47–2.96; **$Cs_3Cu_2I_5$**
$[NO]^+[CuX_2]^-$ = "$CuX_2 \cdot NO$", X = Г, CN, SCN, крист., черн., р. в ROH, $K_{дис} = 10^{-2}$ (в MeOH) – 10^{-5} (в n-BuOH)
$[Cu^{II}(NH_3)_4][CuI_2]_2$, крист., зел. [2]

CO

$[Cu_2(CO)_2(\mu\text{-}Cl)_2] \cdot 4H_2O$, крист., бц.
Cu(CO)Cl, в стр. – тетраэдры $[CuC_{1/2}Cl_{3/3}]$
$[Cu_2(PR_3)_3(\mu\text{-}Br)_2] \cdot 1.5C_6H_6$; **$[CuГ(PR_3)]_4$**, Г = Cl–I, ядро мол. – куб $[CuГ]_4$, Cu—Cu 2.9–3.2
$[CuI \cdot C_5H_{11}N]_4$, в мол. – тетраэдр $[Cu_4]$, внутри – тетраэдр $[I_4]$, Cu—Cu ~2.6, в тетраэдре $[CuI_3N]$ Cu—I 2.7, Cu—N 2.05 [27]

CuCN↓, призмы, бц., т. пл. 473, ПР = 10^{-20}
CuSCN↓, крист., бц.

MCN; MSCN

$M[Cu(CN)_2]$, M = Na–Cs, крист., бц., $K_{уст} = 10^{24}$, полимер со спиральной стр., к. ч. Cu 3 (sp^2), Cu—C 1.92, Cu—N 2.05, ∠CCuC 134
$M_3[Cu(CN)_4]$, анион – тетраэдр
$K[Cu_2(CN)_3] \cdot H_2O$, анион – с графитоподобной стр., к. ч. Cu = 3 (sp^2)
$Cs[Cu(SCN)_2]$, $K_{уст} = 10^{11}$; **$K_2[Cu(SCN)_3]$**
$Na_3[Cu(SCN)_4] \cdot 4H_2O$ [16]

$CuAlCl_4 \cdot C_6H_6$, к. ч. Cu 4 = 3 Cl + (C=C), Cu—C 2.15 и 2.30

Сплавы
90% Cu + 10% Sn – бронза;
90% Cu + 10% Zn – томпак;
60% Cu + 40% Zn – латунь;
50% Cu + 45% Al + 5% Zn – сплав Деварда (восст.);
95% Cu + 4% Sn + 1% Zn – монетный сплав

$R_3AsCu—Mn(CO)_5$, Cu—Mn 2.56

CuH↓, крист., красно-кор., разл. 20, $\Delta H = +21$, стр. тип вюртцита

H_3PO_2; $NaBH_4$ ($CuSO_4$)

$O_2 + SiO_2$ (–FeSiO$_3$, –SO_2↑) на производство H_2SO_4

Стр. $CuFeS_2$ (Cu, S, Fe)

$Cu_{2-x}S$↓, серый, ПР = 10^{-50}, "медный блеск", "халькозин", т. пл. 1130; $\Delta H = -79$; + $Fe_2(SO_4)_3$ ⟶ $FeSO_4$ + $CuSO_4$ + S↓ (гидрометаллургия)
$Cu^IFe^{III}S_2$, "медный колчедан", "халькопирит", в стр. – тетраэдры $[Cu^IS_4]$, $[Fe^{III}S_4]$, $[SCu_2Fe_2]$, тип сфалерита
$Cu_5Fe^{III}S_4$, "борнит", в стр. – тетраэдры $[CuS_4]$
Cu_3VS_4, "сульванит", в стр. – тетраэдры, Cu—S 2.28
$CuAs^{III}S_2$, "лаутит"; **$Cu_3As^VS_4$**, "энаргит"
$CuSb^{III}S_2$, "вольфсбергит"; **$Cu_3Sb^VS_4$**, "стибиоэнаргит", в стр. – тетраэдры $[CuS_4]$, Cu—S 2.31
$CuBiS_2$, "эмплектит",
Cu_2Se, син., т. пл. 1112; **Cu_2Te**, черн., т. пл. 855
Cu_3N, крист., зел., разл. 300, $\Delta H = +75$, р. в к., стр. тип анти-ReO_3

Cu_2O; CuO; CuF_2 — NH_3 (t)

CuN_3; $\xrightarrow{h\nu}$ Cu + N_2
Cu_3P, т. пл. 1022; **Cu_3As**; **Cu_3Sb**; **Cu_2Sb**
Cu_2C_2, ацетилид, крист., красно-кор., · **H_2O**, в стр. – Cu–C≡CH (π-комплекс) (↓ Cu)

C_2H_2 $[Cu(NH_3)_2]^+$

$(NH_4)[Cu^IS_4]$, крист., гранатово-красн.
$(NH_4)[Cu_7S_4]$, черн., анион – каркас тетраэдров, Cu—S 2.24–2.88
KCuS, анион – зигзагообразные цепи
KCu_4S_3, темно-син., полупроводник, в стр. – слои тетраэдров $[CuS_4]$
$M_4[Cu_{12}S_8]$, куб $[S_8]$, Cu – в центрах ребер, Cu—Cu 2.84, Cu—S ~2.16
$M_3[Cu_8S_6]$, в – стр. тр-ки и тетраэдры, Cu—S ~2.3 и 2.2–2.8
$M_3[Cu_3(S_4)]$, в анионе – циклы $[Cu_3S_3]$ и $[CuS_4]$ [16]

$K_2[Cu_2C_2(CuCl)_8]$

$CuCl \cdot n C_2H_2$, n = 0.5, 0.166, крист., взр., образ. из сп.
$[Cu(MeC{\equiv}N)_4]^+X^-$, X = NO_2, ClO_4 (т. пл. 175, взр. 205), BF_4; + H_2O ⟶ Cu↓ + Cu^{2+}
$[Cu(PR_3)_4]ClO_4$

$2+(d^9)$

Cu_4O_3 = $Cu^I_2[Cu^{II}_2O_3]$, "парамелаконит", к. ч. Cu (II) 4 (квадрат), Cu—O 1.87 и 1.93 [22]

CuO, "черн. окись", "тенорит", т. пл. 1335 (p O_2), разл. 1026, $\Delta H = -1565$, в искаж. стр. типа PtS – квадраты $[CuO_4]$ (dsp^2); Cu—O 1.93
CuO_{1+x}, полупроводник

↑ t (под р-ром)

$Cu(OH)_2$↓, син., р. в к., NH_4OH, в стр., близкой AlO(OH) – диаспору, слои искаж. окт. $[CuO_6]$, Cu—O 1.96, 2.36 и 2.91; + MOH (конц.) ⟶ фиол. колл. р-р [30]

$[NO]ClO_4$ (200°, вак.)

$Cu(ClO_4)_2$, крист., желто-зел., разл. 130, летучи в вак., р. в H_2O, ROH и т. д.; · $n H_2O$, n = 6 (в стр. – окт. $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$), Cu—O 1.94–2.38, 2 [7]
$Cu(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$; **$Cu(BrO_3)_2 \cdot nH_2O$**, n = 6, 2, крист., гол., хор. р. в H_2O [7]
$Cu(IO_3)_2$; $\xrightarrow{290°}$ CuO + I_2 + O_2; в стр. – слои окт. $[IO_6]$ и $[CuO_6]$, Cu—O 1.96–2.40 [3] · nH_2O, n = 1, 2/3 ("беллинджерит"), 2
$Cu(IO_3)(OH)$, "салезит", в стр. – квадраты $[CuO_2(OH)_2]$; **Cu_2HIO_6**↓, · nH_2O↓, n = 1, 2 [3]
$CuSO_4$, крист., бц., разл. 550, в стр. – вытянутые окт. $[CuO_6]$, "халькоцианит"; $\xleftarrow{258°}$ · nH_2O, n=1 ("пойтевинит"), 3 ("бонаттит"), 5 ("халькантит", "купорос", крист., син., в стр. – цепи окт. $[Cu(H_2O)_4(SO_4)_{2/2}]$), 7 ("бутит"), · **$M_2SO_4 \cdot 6H_2O$**, M = K–Cs, соли Туттона, в стр. – окт. $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ [Cu—O 1.94 (акс.), 2.06–2.27 (экв.)], M^+, SO_4^{2-} [3]
$Cu_2O(SO_4)$, в стр. – окт. и триг. бипир.; **$Cu_4(OH)_6(SO_4) \cdot 2H_2O$**, "лангит", в стр. – слои окт., Cu—O 1.92–2.67 [3]; **$CuSeO_4 \cdot 5H_2O \cdot Cu(OH)_2$** [3]
$Cu(NO_3)_2$, крист., син., возг. 200 в вак., т. пл. 226, в стр. α – цепи, β – сетка квадратов $[CuO_4]$, Cu—O 1.9–2.0, в г. – плоские мол. · nH_2O, n = 9, 6 (т. пл. 26), 2.5 (т. пл. 115); 1 [23];
· **$3Cu(OH)_2$**, "герхардтит" [23]
· **$5Cu(OH)_2 \cdot 4H_2O$**, "ликазит", в стр. – вытянутые окт., Cu—O 1.96 и 2.38 [23]
$Cu(NO_2)_2$, т. пл. 147 [23]
$Cu_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$↓, n = 1, 3, крист., син., р. в к.; **$CuHPO_4 \cdot nH_2O$**; **$Cu(H_2PO_4)_2$**
$Cu_4H(PO_4)_3$; **$Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$**, в стр. – слои вытянутых окт., Cu—O 1.95 и 2.70
$Cu_2(PO_4)(OH)$, "либетенит", · **H_2O**, "тагилит" [24]; **$Na_6Cu_9(PO_4)_8$**
$Cu_2(AsO_4)(OH)$, "оливенит"; **$Cu_3(AsO_4)_2 \cdot 3H_2O$**, "эвхроит"
$n CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$↓, "малахит" (n = 1, разл. 200), "азурит" (n = 2), в стр. – вытянутые окт. $[CuO_6]$; + CO_2 (p, t) ⟶ **$CuCO_3$**↓
$Cu(CH_3COO)_2$, крист., зел., р. в H_2O и орг. р-рителях
↑ t ($-H_2O$)
$[Cu(CH_3COO)_2(H_2O)]_2$, крист., темно-зел., кластер, Cu—Cu 2.64, диамагн. [31]
$CuC_2O_4 \cdot H_2O$↓, крист., гол.; $\xrightarrow{t(N_2)}$ Cu + CO_2 + H_2O [12]
$Cu_6[Si_6O_{18}] \cdot 6H_2O$, "диоптаз" [12]

H_2SO_4 (конц.); HNO_3; $CH_3COOH + O_2$; KCN + H_2O ($-H_2$↑); $Г_2$; 120° вак. ($-NO_2$)

(структура $Cu(NO_3)_2$: 1.95, 68°, 120°)

Мол. $[Cu(OAc)_2(H_2O)]_2$ (H_2O, CH_3, Cu, C, O)

$CuГ_2 \cdot 3Cu(OH)_2$↓, Г = Cl ("атакамит"), Br; в стр. типа CdI_2 – слои окт. $[Cu(OH)_4Г_2]$ или $[Cu(OH)_5Г]$, Cu—OH ≈ 2, Cu—Cl 2.75
Cu_2OCl_2; **Cu(OH)Cl**, в стр. – слои вытянутых окт., Cu—O 1.99 и 2.70, Cu—Cl 2.29 (экв.) [12]

НГ + O_2; н. в. (Cu)

	т. пл.	разл.	ΔH	Cu—Г акс.	Cu—Г экв.	· nH_2O, n =
				в вытянутых окт.		
CuF_2, крист., бц.,	950	—	−536	2.27	1.93	2, гол.
$CuCl_2$, крист., желто-кор.	596	1000	−216	2.95	2.30	2, гол., "эриохальцит"
$CuBr_2$, крист., черн.	—	290	−134	3.18	2.40	2, кор. 4, зел.

HCl

$CuГ_2$ (Г = Cl, Br), хор. р. в H_2O, р. в ROH, Py, ац.; стр. CuF_2 – искаж. тип рутила (окт. $[CuF_6]$). В стр. $CuCl_2$ и $CuBr_2$ (типа $PdCl_2$) – ленты квадратов $[CuГ_{4/2}]$ (или вытянутых окт.), в стр. $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ – ленты сплющенных окт. $[CuCl_{4/2}(H_2O)_2]$, Cu—O 2.01 (экв.), Cu—Cl 2.31 (экв.), 2.98 (акс.), в стр. $CuCl_2 \cdot 2L$ (L = MeCN, C_3H_7OH) – ленты квадратов
$CuГ_2$ + NO ⇄ **$[CuГ_2(NO)]_2$**, Г = Cl, Br [21]

(структура: Cl, Cu, Cl, n)

$Cu(CN)_2$↓, порошок, желто-кор.
$\xrightarrow{20°}$ CuCN + $(CN)_2$↑; + H_2O ⟶ CuCN↓ + O_2 (медл.)
$Cu(SCN)_2$↓, черн.; + SCN^- ⟶ CuSCN↓

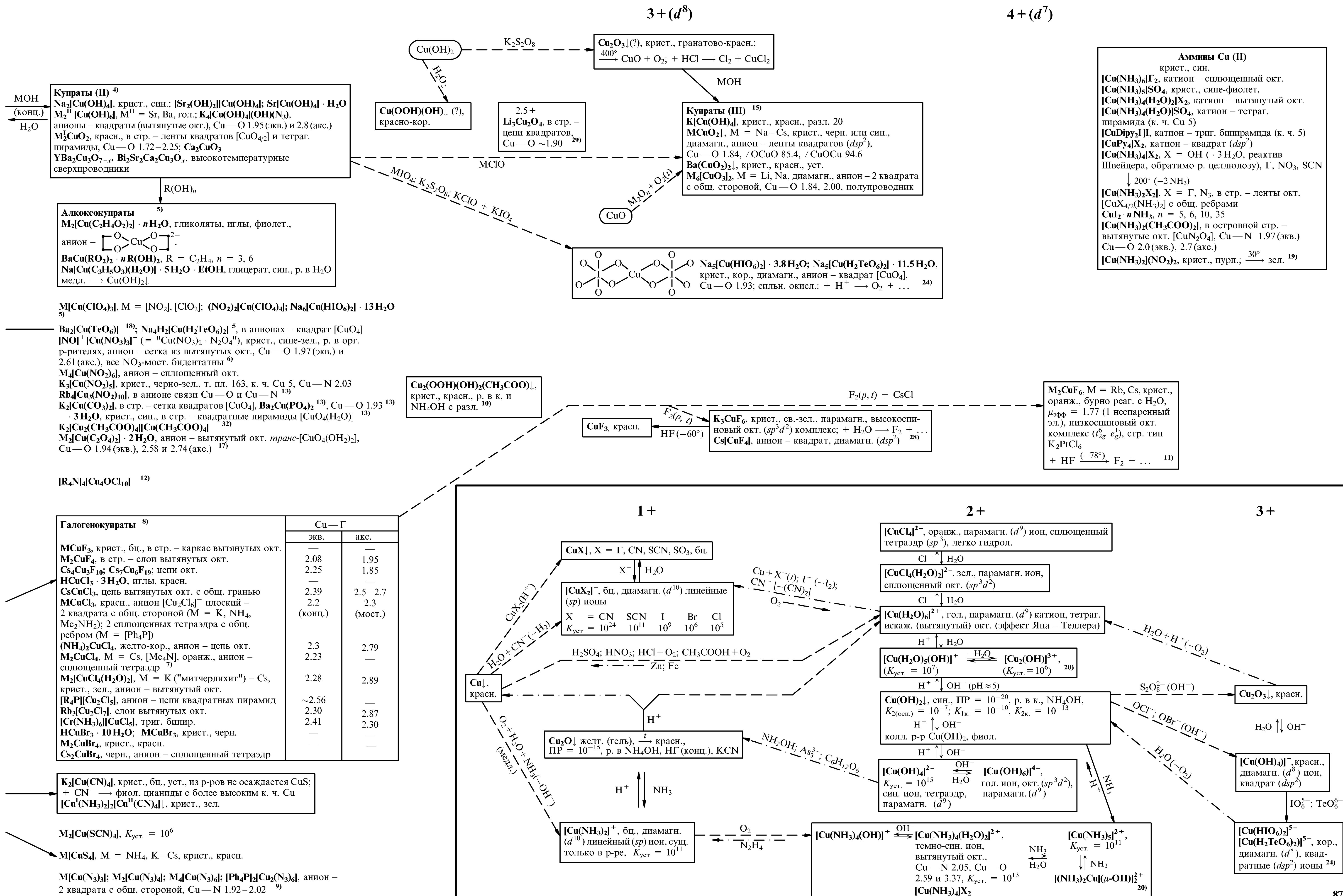
$Cu^I_2[Cu^{II}(CN)_4] \cdot 5H_2O$

MCN

Cu^{2+} — $H_2S + H^+$

CuS↓, черн., разл. 220, ПР = 10^{-38}, р. в к.-окисл., M_2S_n, "ковеллин", син., разл. 220, $\Delta H = -53$, проводник, в стр. – тр-ки $[CuS_3]$, тетраэдры $[CuS_4]$ и гр. $[S_2]$, Cu—S 2.19 и 2.32; $\xrightarrow{200°}$ Cu_2S + S
CuS_3; **Cu_2S_5**; **$Cu^{II}Fe^{II}_2S_3$**, "кубанит", стр. тип вюртцита (тетраэдры $[CuS_4]$ и $[FeS_4]$)
CuSe; **$CuSe_2$**
$Cu(N_3)_2$↓, крист., кор., взр.
CuC_2↓, ацетилид

M_2S_n



3+ (d^8)
4+ (d^7)
$Cu(OH)_2$
$K_2S_2O_8$
H_2O_2
Cu_2O_3↓(?), крист., гранатово-красн.; $\xrightarrow{400^\circ}$ CuO + O_2; + HCl ⟶ Cl_2 + $CuCl_2$
MOH
MOH
(конц.)
H_2O
Купраты (II) [4]
$Na_2[Cu(OH)_4]$, крист., син.; $[Sr_2(OH)_2][Cu(OH)_4]$; $Sr[Cu(OH)_4] \cdot H_2O$
$M_2^{II}[Cu(OH)_6]$, M^{II} = Sr, Ba, гол.; $K_4[Cu(OH)_4](OH)(N_3)$,
анионы – квадраты (вытянутые окт.), Cu — O 1.95 (экв.) и 2.8 (акс.)
$M_2^{I}CuO_2$, красн., в стр. – ленты квадратов $[CuO_{4/2}]$ и тетраг. пирамиды, Cu — O 1.72 – 2.25; Ca_2CuO_3
$YBa_2Cu_3O_{7-x}$, $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$, высокотемпературные сверхпроводники
$Cu(OOH)(OH)$↓ (?), красно-кор.
2.5+
$Li_3Cu_2O_4$, в стр. – цепи квадратов, Cu — O ~1.90 [29]
Купраты (III) [15]
$K[Cu(OH)_4]$, крист., красн., разл. 20
$MCuO_2$↓, M = Na – Cs, крист., черн. или син., диамагн., анион – ленты квадратов (dsp^2),
Cu — O 1.84, ∠OCuO 85.4, ∠CuOCu 94.6
$Ba(CuO_2)_2$↓, крист., красн., уст.
$M_6[CuO_3]_2$, M = Li, Na, диамагн., анион – 2 квадрата с общ. стороной, Cu — O 1.84, 2.00, полупроводник
MClO
$M_2O_2 + O_2(t)$
CuO
$R(OH)_n$
MIO_4; $K_2S_2O_8$; KClO + KIO_4
Алкоксокупраты [5]
$M_2[Cu(C_2H_4O_2)_2] \cdot n H_2O$, гликоляты, иглы, фиолет.,
анион – $[Cu(O_2C_2H_4)_2]^{2-}$
$BaCu(RO_2)_2 \cdot n R(OH)_2$, R = C_2H_4, n = 3, 6
$Na[Cu(C_3H_5O_3)(H_2O)] \cdot 5 H_2O \cdot EtOH$, глицерат, син., р. в H_2O
медл. ⟶ $Cu(OH)_2$↓
$Na_5[Cu(HIO_6)_2] \cdot 3.8 H_2O$; $Na_5[Cu(H_2TeO_6)_2] \cdot 11.5 H_2O$, крист., кор., диамагн., анион – квадрат $[CuO_4]$,
Cu — O 1.93; сильн. окисл.: + H^+ ⟶ O_2 + … [24]
Аммины Cu (II)
крист., син.
$[Cu(NH_3)_6]Г_2$, катион – сплющенный окт.
$[Cu(NH_3)_5]SO_4$, крист., сине-фиолет.
$[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]X_2$, катион – вытянутый окт.
$[Cu(NH_3)_4(H_2O)]SO_4$, катион – тетраг. пирамида (к. ч. Cu 5)
$[CuDipy_2I]I$, катион – триг. бипирамида (к. ч. 5)
$[CuPy_4]X_2$, катион – квадрат (dsp^2)
$[Cu(NH_3)_4]X_2$, X = OH (· 3 H_2O, реактив Швейцера, обратимо р. целлюлозу), Г, NO_3, SCN
200° (−2 NH_3)
$[Cu(NH_3)_2X_2]$, X = Г, N_3, в стр. – ленты окт. $[CuX_{4/2}(NH_3)_2]$ с общ. ребрами
$CuI_2 \cdot n NH_3$, n = 5, 6, 10, 35
$[Cu(NH_3)_2(CH_3COO)_2]$, в островной стр. – вытянутые окт. $[CuN_2O_4]$, Cu — N 1.97 (экв.)
Cu — O 2.0 (экв.), 2.7 (акс.)
$[Cu(NH_3)_2](NO_2)_2$, крист., пурп.; $\xrightarrow{30^\circ}$ зел. [19]
$M[Cu(ClO_4)_3]$, M = $[NO_2]$, $[ClO_2]$; $(NO_2)_2[Cu(ClO_4)_4]$; $Na_6[Cu(HIO_6)_2] \cdot 13 H_2O$ [5]
$Ba_2[Cu(TeO_6)]$ [18]; $Na_4H_2[Cu(H_2TeO_6)_2]$ [5], в анионах – квадрат $[CuO_4]$
$[NO]^+[Cu(NO_3)_3]^-$ (= "$Cu(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$"), крист., сине-зел., р. в орг. р-рителях, анион – сетка из вытянутых окт., Cu — O 1.97 (экв.) и 2.61 (акс.), все NO_3-мост. бидентатны [6]
$M_4[Cu(NO_2)_6]$, анион – сплющенный окт.
$K_3[Cu(NO_2)_5]$, крист., черно-зел., т. пл. 163, к. ч. Cu 5, Cu — N 2.03
$Rb_4[Cu_3(NO_2)_{10}]$, в анионе связи Cu — O и Cu — N [13]
$K_2[Cu(CO_3)_2]$, в стр. – сетка квадратов $[CuO_4]$, $Ba_2Cu(PO_4)_2$ [13], Cu — O 1.93 [13]
· 3 H_2O, крист., син., в стр. – квадратные пирамиды $[CuO_4(H_2O)]$ [13]
$K_2[Cu_2(CH_3COO)_4][Cu(CH_3COO)_4]$ [32]
$M_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2 H_2O$, анион – вытянутый окт. транс-$[CuO_4(OH_2)_2]$, Cu — O 1.94 (экв.), 2.58 и 2.74 (акс.) [17]
$Cu_2(OOH)(OH)_2(CH_3COO)$↓, крист., красн., р. в к. и NH_4OH с разл. [10]
$F_2(p, t)$ + CsCl
$F_2(p, t)$
CuF$_3$, красн.
HF (−60°)
K_3CuF_6, крист., св.-зел., парамагн., высокоспиновый окт. (sp^3d^2) комплекс; + H_2O ⟶ F_2 + …
$Cs[CuF_4]$, анион – квадрат, диамагн. (dsp^2) [28]
M_2CuF_6, M = Rb, Cs, крист., оранж., бурно реаг. с H_2O, $\mu_{эфф}$ = 1.77 (1 неспаренный эл.), низкоспиновый окт. комплекс ($t_{2g}^6\, e_g^1$), стр. тип K_2PtCl_6
+ HF $\xrightarrow{(-78^\circ)}$ F_2 + … [11]
$[R_4N]_4[Cu_4OCl_{10}]$ [12]
Галогенокупраты [8]
	Cu — Г экв.	Cu — Г акс.
$MCuF_3$, крист., бц., в стр. – каркас вытянутых окт.	—	—
M_2CuF_4, в стр. – слои вытянутых окт.	2.08	1.95
$Cs_4Cu_3F_{10}$; $Cs_7Cu_6F_{19}$; цепи окт.	2.25	1.85
$HCuCl_3 \cdot 3 H_2O$, иглы, красн.	—	—
$CsCuCl_3$, цепь вытянутых окт. с общ. гранью	2.39	2.5 – 2.7
$MCuCl_3$, красн., анион $[Cu_2Cl_6]^-$ плоский – 2 квадрата с общ. стороной (M = K, NH_4, Me_2NH_2); 2 сплющенных тетраэдра с общ. ребром (M = $[Ph_4P]$)	2.2 (конц.)	2.3 (мост.)
$(NH_4)_2CuCl_4$, желто-кор., анион – цепь окт.	2.3	2.79
M_2CuCl_4, M = Cs, $[Me_4N]$, оранж., анион – сплющенный тетраэдр [7]	2.23	—
$M_2[CuCl_4(H_2O)_2]$, M = K ("митчерлихит") – Cs, крист., зел., анион – вытянутый окт.	2.28	2.89
$[R_4P][Cu_2Cl_5]$, анион – цепи квадратных пирамид	~2.56	—
$Rb_3[Cu_2Cl_7]$, слои вытянутых окт.	2.30	2.87
$[Cr(NH_3)_6][CuCl_5]$, триг. бипир.	2.41	2.30
$HCuBr_3 \cdot 10 H_2O$; $MCuBr_3$, крист., черн.	—	—
M_2CuBr_4, крист., красн.	—	—
Cs_2CuBr_4, черн., анион – сплющенный тетраэдр		
$K_2[Cu(CN)_4]$, крист., бц., уст., из р-ров не осаждается CuS; + CN^- ⟶ фиол. цианиды с более высоким к. ч. Cu
$[Cu^I(NH_3)_2]_2[Cu^{II}(CN)_4]$↓, крист., зел.
$M_2[Cu(SCN)_4]$, $K_{уст.}$ = 10^6
$M[CuS_4]$, M = NH_4, K – Cs, крист., красн.
$M[Cu(N_3)_3]$; $M_2[Cu(N_3)_4]$; $M_4[Cu(N_3)_6]$; $[Ph_4P]_2[Cu_2(N_3)_6]$, анион – 2 квадрата с общ. стороной, Cu — N 1.92 – 2.02 [9]
1+
2+
3+
CuX↓, X = Г, CN, SCN, SO_3, бц.
X^-
H_2O
$[CuX_2]^-$, бц., диамагн. (d^{10}) линейные (sp) ионы
X = CN SCN I Br Cl
$K_{уст}$ = 10^{24} 10^{11} 10^9 10^6 10^5
$CuX_2(H^+)$
$H_2O + CN^-(-H_2)$
Cu + $X^-(t)$; I^- ($-I_2$); CN^- $[-(CN)_2]$
O_2
H_2SO_4; HNO_3; HCl + O_2; $CH_3COOH + O_2$
Zn; Fe
Cu↓, красн.
H^+
Cu_2O↓ желт. (гель), $\xrightarrow{t}$ красн., ПР = 10^{-15}, р. в NH_4OH, НГ (конц.), KCN
NH_2OH; As_3^{3-}; $C_6H_{12}O_6$
H^+
NH_3
$O_2 + H_2O + NH_3(-OH^-)$
(медл.)
$[Cu(NH_3)_2]^+$, бц., диамагн. (d^{10}) линейный (sp) ион, сущ. только в р-ре, $K_{уст}$ = 10^{11}
O_2
N_2H_4
$[CuCl_4]^{2-}$, оранж., парамагн. (d^9) ион, сплющенный тетраэдр (sp^3), легко гидрол.
Cl^- H_2O
$[CuCl_4(H_2O)_2]^{2-}$, зел., парамагн. ион, сплющенный окт. (sp^3d^2)
Cl^- H_2O
$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, гол., парамагн. (d^9) катион, тетраг. искаж. (вытянутый) окт. (эффект Яна – Теллера)
H^+ H_2O
$[Cu(H_2O)_5(OH)]^+$ $\xrightarrow{-H_2O}$ $[Cu_2(OH)]^{3+}$,
($K_{уст.}$ = 10^7) ($K_{уст.}$ = 10^6) [20]
H^+ OH^- (pH ≈ 5)
$Cu(OH)_2$↓, син., ПР = 10^{-20}, р. в к., NH_4OH,
$K_{2(осн.)}$ = 10^{-7}; $K_{1к.}$ = 10^{-10}, $K_{2к.}$ = 10^{-13}
H^+ OH^-
колл. р-р $Cu(OH)_2$, фиол.
H^+ OH^-
$[Cu(OH)_4]^{2-}$ $\xrightleftharpoons[H_2O]{OH^-}$ $[Cu(OH)_6]^{4-}$,
$K_{уст.}$ = 10^{15} гол. ион, окт. (sp^3d^2),
син. ион, тетраэдр, парамагн. (d^9)
парамагн. (d^9)
$H_2O + H^+(-O_2)$
$S_2O_8^{2-}$ (OH^-)
Cu_2O_3↓, красн.
H_2O OH^-
OCl^-; OBr^- (OH^-)
$H_2O(-O_2)$
$[Cu(OH)_4]^-$, красн., диамагн. (d^8) ион, квадрат (dsp^2)
IO_6^{5-}; TeO_6^{6-}
$[Cu(HIO_6)_2]^{5-}$
$[Cu(H_2TeO_6)_2]^{5-}$, кор., диамагн. (d^8), квадратные (dsp^2) ионы [24]
NH_3
H^+
$[Cu(NH_3)_4(OH)]^+$ $\xrightleftharpoons{OH^-}$ $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$, темно-син. ион, вытянутый окт., Cu — N 2.05, Cu — O 2.59 и 3.37, $K_{уст.}$ = 10^{13}
$[Cu(NH_3)_4]X_2$
$\xrightleftharpoons[H_2O]{NH_3}$
$[Cu(NH_3)_5]^{2+}$, $K_{уст.}$ = 10^{11}
NH_3
$[(NH_3)_2Cu(\mu\text{-}OH)]_2^{2+}$ [20]

СЕРЕБРО

Ag^0 4d [↓↑|↓↑|↓↑|↓↑|↓↑] 5s [↓] 5p [| |] 5d [| |] э.о. 1.4

$1+(d^{10})$

Ag_3O, проводник, в стр. – окт. $[Ag_6]$, Ag—Ag 2.8, Ag—O 2.29 [19]

$H_2O\ (80°, p)$ ← (AgO)

Ag_2O, крист., кор., разл. 300, $\Delta H = -29$, ПР $= 10^{-8}$, р. в к., NH_4OH, KCN; $+ H_2O \rightleftarrows Ag^+ + OH^-$ (pH > 7), $K = 10^{-4}$; куб., изостр. Cu_2O (к. ч. Ag 2, *sp*)

$O_2\ (200°)$; $(> 300°)$; $H_2NC_2H_4OH$ (pH 9) [12]; $-H_2O\ (> -50°)$ ← **AgOH**; МОН (конц.); $M_2O\ (t)$

Ag, мет., бел., ковкий, с высокой электро- и теплопроводностью, $d = 10.5$, т. пл. 962, т. к. 2210, р. в к.-окисл., $(KCN + O_2)$, $E_0\ Ag^+/Ag_{тв} = 0.80$; куб. пл. упак., $a = 4.08$, Ag — Ag 2.88
Колл. Ag, зел. или черн. листочки с мет. блеском ("колларгол"), порошки желто-кор. ("протаргол"), обладает стерилизующим действием.

$HClO_3\ (-AgCl\downarrow)$; H_2SO_4 (конц.); HNO_3

$AgClO_4$, крист., бц., разл. 486, хор. р. в H_2O, PhMe, Py, $PhNO_2$, PhCl, CH_3COOH; $\cdot$ **C_6H_6**, в стр. – цепи $-Ag^+-(C_6H_6)-Ag^+-$ (1.43; 1.35; 2.50)
$\cdot$ **$4PPh_3$** $= [Ag(PPh_3)_4]^+ClO_4^-$, катион – тетраэдр
$AgClO_3$, крист., бц., т. пл. 230, разл. 270; $+ H^+ \longrightarrow AgCl\downarrow + O_2$.
$AgBrO_3$, мало р. в H_2O, уст. к $H^+ > AgClO_3$
$AgIO_3\downarrow$, ПР $= 10^{-10}$, не р. в к. (*t*)
$Ag_2H_3IO_6\downarrow$, крист., желт.; **$Ag_5IO_6\downarrow$**, черн.

$Ag_2SO_4\downarrow$, крист., бц., т. пл. 660; $\xrightarrow{1000°} Ag + SO_2 + O_2$; ПР $= 10^{-4}$, в стр. к. ч. Ag 6; $+ H_2SO_4 \longrightarrow$ **$AgHSO_4$**, $\cdot$ **$4NH_3$**
$Ag_2S_2O_3\downarrow$, бел., $+ H_2O \longrightarrow Ag_2S\downarrow + H_2SO_4$
$Ag_2CrO_4\downarrow$, крист., красно-кор.; **$Ag_2Cr_2O_7\downarrow$**, темно-красн.
$AgNO_3\downarrow$, крист., бц., т. пл. 212, разл. 444, р. в H_2O, сп., Py, MeCN, ж. NH_3, свертывает белок
$AgNO_2\downarrow$, [= AgONO + Ag—NO_2], крист., св.-желт., разл 140, ПР $= 10^{-3}$; $\cdot$ **NH_3** $= [Ag(NH_3)_2]^+[Ag(NO_2)_2]^-$
$AgPO_3\downarrow$, крист., бц., т. пл. 482, р. в разб. к.
$Ag_4P_2O_7\downarrow$, крист., бц., т. пл. 585
$Ag_3PO_4\downarrow$, крист., желт., т. пл. 849, ПР $= 10^{-19}$
$Ag_3AsO_4\downarrow$, крист., красн.; **$Ag_3AsO_3\downarrow$**, крист., желт.
$Ag_2CO_3\downarrow$, крист., св.-желт., разл. 100; ПР $= 10^{-12}$, в стр. – тетраэдры $[AgO_4]$, Ag—O 2.2–2.7 [21]
$AgCH_3COO$, р. в воде ≈1%, $K_{дис} = 0.2$ [21]
$Ag[BF_4]$; $Ag[ЭF_6]$, Э = P, As, Sb, Nb, Ta, хор. р. в PhMe, циклогексене; $\cdot$ **2 PhMe** (π-комплекс)
Ag_3BO_3, в стр. – цепи гантелей $[AgO_2]$, Ag—O 2.11 [22]
$Ag[ЭH_4]$, Э = B (бел.), Al (желт.), Ga (оранж.), разл. −30, −50, −75; $\cdot$ ***n* PR_3**, уст. > 100°

KOH (сп., −50°) → AgOH

Аргентаты [7]
$K[Ag(OH)_2]$, сущ. в р-ре
$M_4[Ag_4O_4]$, M = Li–Cs, желт., анион – квадрат, Ag—O 2.06
$M_3[AgO_2]$, анион – гантель,
$Na_4Ag_2O_3$; $Na_2Ag_4O_3$
MAg_3O_2; $+ H_2O \rightarrow Ag + O_2 + ...$

M_2O_2; M_2O ($KMnO_4$) ← (Ag)

MNO_2; K_2CO_3 →

$Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$, $K_{уст} = 10^{14}$
$K[Ag(NO_2)_2]$, $K_{уст} = 10^3$
$Cs_3Ba[Ag(NO_2)_6] \cdot 2H_2O$
$K[Ag(CO_3)]$, в стр. – цепь тетраэдров $[AgO_4]$, Ag—O 2.42

$-Zn\uparrow\ (1250°)$

Сплавы
90% Ag + 10% Cu – серебряный, 90% Au + 10% Ag – золотой, монетные сплавы
Амальгама, легко образ., содержит **Ag_4Hg_3, Ag_5Hg_8** (т. пл. 276 и 127). В системе Ag–Zn–Pb – расслаивание, Ag р. в Zn-слое (верхн.)

Zn (*t*) ← "черновой Pb"

$Г_2$; $Zn\downarrow - K_2Zn(CN)_4$; *hν*-B $(-Г_2)$; Zn; HCHO; $O_2 + KCN$; $O_2\ (-SO_2$, обжиг)

(AgF) $h\nu\ (-F_2)$ →

Ag_2F $= Ag_2^+\ F^-e^-$, крист., бронзово-зел., $\Delta H = -50$, проводник, уст. к *hν*-B; $+ H_2O \xrightarrow{t} Ag + AgF$; слоистая стр. типа *анти*-CdI_2, Ag—F 2.46, Ag—Ag 2.86

	т. пл.	т. к.	ΔH	Ag — Г (тв.)	ПР	Р-ритель
AgF, бц., уст. к *hν*-B $\cdot$ ***n* H_2O**, *n* = 1, 2, 4, $\cdot$ ***n* HF**, *n* = 1, 3	435	—	−201	2.46	—	$H_2O \approx 65\%$
AgCl↓, крист., бц. (распл. – оранж), "роговое серебро" "хлораргирит", $\cdot$ ***n* NH_3**, *n* = 1–3	457	1554	−127	2.77	10^{-10}	NH_4OH, KCN, $M_2S_2O_3$, $K_{дис} = 10^{-3}$
AgBr↓, бел. или желто-зел., "бромаргирит"	434	700 разл.	−99	2.88	10^{-13}	NH_4OH, $M_2S_2O_3$, $K_{дис} = 10^{-4}$
AgI↓, св.-желт., "иодаргирит"	560 разл.	—	−62	2.80	10^{-16}	KCN, $M_2S_2O_3$, не р. в NH_4OH

Уст. к действию света AgBr > AgCl > AgI
Стр. AgГ (Г = F–Br) типа NaCl (к. ч. Ag 6), AgI – типа сфалерита (к.ч. Ag 4, sp^3), менее уст. стр. AgI типа вюртцита; $\xrightarrow{3000\ Па}$ стр. типа NaCl; $\xrightarrow{137°}$ куб. стр. со статистическим заполнением Ag^+ и высокой проводимостью;
$\cdot$ **PPh_3**, мол. – кубаноподобный тетрамер, в вершинах искаженного куба чередуются ат. Ag и Г [10]

$M^{II}AgF_3$, M^{II} = Mg, Mn, Co, Ni [1]
$H[AgCl_2]$
$M[AgCl_2]$, анион – тетраэдр
$M[AgBr_2]$
$MAgI_2$, M_2AgI_3, M = Na K, Tl в стр. – цепи тетраэдров; **$KAg_2I_3 \cdot H_2O$**
$KAg_3I_4 \cdot 8H_2O$; $RbAg_4I_5$
$[R_4N]_2Ag_{13}I_{15}$, крист. с ионной проводимостью, в стр. – каналы из тетраэдров $[I_4]$; Ag^+ могут мигрировать вдоль канала, Ag—Ag 1.3–2.2, Ag—I 2.7–3.1
$(PyH)_5Ag_{18}I_{23}$, в стр. – слои тетраэдров $[AgI_4]$ [1]

$AgCN\downarrow$, крист., бел., уст. к *hν*-B, ПР $= 10^{-14}$, в стр. – линейные цепи —Ag—CN—Ag—CN..., Ag—C 1.98, C—N 1.15
$AgSCN\downarrow$, бел., ПР $= 10^{-12}$, Ag—S 2.43, Ag—N 2.22, ∠NAgS 165, ∠AgSC 104
$Ag_2S\downarrow$, крист., черн., т. пл. 827, ПР $= 10^{-50}$, р. в HNO_3 (*t*), KCN; "серебряный блеск" ("аргентит" в Ag—Pb рудах); **$M_2Ag_4S_3$, MAg_3S_2** – двойные сульфиды [18]
$CuAg_3S_2$, "ялпаит"; **Ag_8GeS_6**, "аргиродит"; **Ag_8SnS_6**, "канфильдит"
Ag_3AsS_3, "прустит"; **Ag_3SbS_3**, "пираргирит"; **Ag_4SSe**, "агвиларит"; **$NaAgS_2$**
$Ag_2Se\downarrow$, черн., т. пл. 880, "науманит"; **Ag_2Te**, син., т. пл. 959, "гессит"
$Ag_3N\downarrow$, нитрид, "гремучее серебро", крист., кор., $\Delta H = +225$, ПР $= 10^{-9}$ [20]
$AgN_3\downarrow$, азид., т. пл. 252, взр. 300°, —Ag—N=N^+=N^-—
$Ag_2C_2\downarrow$, бел., взр.
AgNCO, цианат
AgCNO, фульминат, взр. (соль гремучей к.)

(AgNO₃ конц. р-р): $H_2S\ (H^+)$; Se, Te (H_2O); NH_3 (медл.); $C_2H_2\ (H^+)$; $Ag_nЭ\downarrow$; $ЭH_n$ (*t*)

$M[Ag(CN)_2]$, M = Na–Cs, линейный ион, Ag—C 2.13 [9]
$M[Ag(SCN)_2]$
$M_2[Ag(SCN)_3]$
$M_3[Ag(SCN)_4]$, анион – тетраэдр
$(NH_4)_5[Ag(SCN)_6]$
$Na_3[AgS_2]$, анион – гантель, Ag—S 2.38 [18]
$Cs[Ag(N_3)_2]$ [9]

$[TeAg_8]^{6+}(NO_3)_6^-$; $[ЭAg_6]^{3+}(NO_3)_3^-$, Э = As, Sb; **$[ЭAg_3]^+NO_3^-$**, Э = S, Se;
$[ГAg_3]^{2+}(NO_3)_2^-$, Г = Cl–I, CN, SCN, $K_{уст} = 10^5$ (Cl), 10^8 (Br), 10^{14} (I), в стр. – каркас из искаж. триг. призм $[IAg_{6/2}]$, в пустотах его $-NO_3$ [11]
$[ГAg_2]^+(NO_3)^-$, Г = Cl–I (т. пл. 160, 182, 94), $K_{уст} = 10^5$ (Cl), 10^7 (Br), 10^{11} (I)
$[Ag(NH_3)_2]OH$, сущ. в р-ре, сильн. осн., линейный катион, Ag—N 1.88

$2+(d^9)$ или "2+"

ан. окисл. (OH^-); $K_2S_2O_8$ (90°); O_3 (OH^-)

$AgO\downarrow$ $= Ag^IAg^{III}O_2$, крист., черн., куб., разл. 100 (α), 178 (β); $\Delta H = -13$, р. в HNO_3, $HClO_4$; $+ H_2SO_4 \longrightarrow Ag_2SO_4 + O_2\uparrow$; $+ KOH + KIO_4 \longrightarrow Ag_2O + K_5H_2[Ag(IO_6)_2] + H_2O$; полупроводник, диамагн., в стр. (α-формы) – гантели $[Ag^IO_2]$ и квадраты $[Ag^{III}O_4]$, Ag—O 2.0 и 2.05, в стр. β – тетраэдры $[Ag^{I,III}O_4]$, Ag—O 2.02–2.69 [8,17]

(AgNO₃) $SO_2 + O_2$ (80°, pH 10.5); HX (разб.); H_2O (*t*)

Ag_7O_8X, X = HF_2, ClO_4, HSO_4, NO_3, BF_4, крист., черн., с мет. блеском, проводники; $+ H_2O \xrightarrow{t} AgO\downarrow + O_2 + AgNO_3$, в стр. – кубы $[Ag^IO_8]$ и квадраты $[Ag^{III}O_4]$, Ag—O 2.52 и 2.05 [2]

ан. окисл. (Pt); (Ag) $BrF_3 + SO_3$; $S_2O_6F_2$; + Py; H_3PO_4 (100%)

$Ag(SO_3F)_2$, разл. 210; $+ H_2O \longrightarrow O_2 + ...$, $\mu_{эфф} = 1.91$
$Ag[Pt(SO_3F)_6]$, $\mu_{эфф} = 2.19$ [14]
$[AgPhen_4]X_2$, X = ClO_4, ClO_3, NO_3, HSO_4, $S_2O_8/2$, крист., кор., парамагн. (d^9)
$[AgDipy_3](ClO_4)_2$, крист., красн., катион – окт.
$[AgPy_4]X_2$, X = NO_3, $S_2O_8/2$, крист., оранж., оч. сильн. окисл., катион – квадрат $[AgN_4]$
$AgCrO_4$

$Cs[Ag(SO_3F)_3]$, $\mu_{эфф.} = 1.92$
$K_2[Ag(SO_3F)_4]$ [14]

F_2; ClF_3; 200° $(-F_2)$; MF

AgF_2, крист., бц. (кор. за счет примесей), т. пл. 690, $\Delta H = -347$, парамагн. (< −110°), ферромагн., сильнейший фторагент; $+ H_2O \longrightarrow Ag_2O + O_3 + HF$, в стр. – квадраты $[AgF_4]$, Ag—F 2.07 [4]

$MAgF_3$, M = K–Cs
M_2AgF_4, M = K–Cs, Ca–Ba/2, Cd/2, Hg/2, анион – квадрат, Ag—F 2.05 [3]
Ba_2AgF_6, крист., гидрол., парамагн. [5]

F_2 ← ($Ag_2SO_4 + M^{II}CO_3$)

$Ag[M^{IV}F_6]$, M^{IV} = Ge–Pb, Ti–Hf, Rh, Pt, Pd, крист., окрашены, уст. до 600°, $\mu_{эфф} = 2.0$ [3]

$3+(d^8)$

Ag_3O_4 $= Ag_2^{III}Ag^{II}O_4$, черн., в стр. – квадраты, Ag—O ~ 2.01 [17]

20°; 96°; 63°; H_2O (ан. окисл.) ← (AgF)

Ag_2O_3, крист., черн., разл. −20, изостр. Au_2O_3, Ag—O 1.96–2.03 [17]

(Ag) $O_3\ (H^+)$; ан. окисл. ($AgClO_4$); $KIO_4 + KOH$ (ан. окисл.; $K_2S_2O_8$)

$M_5[Ag(HIO_6)_2] \cdot nH_2O$
$Na_5[Ag(H_2TeO_6)_2] \cdot 12.5H_2O$
крист., св.-желт., диамагн., анион – квадрат (dsp^2), Ag—O ~1.98 [15]

MF + F_2; (MAgO) F_2 (400°); HF (ж.) + BF_3 $(-MHF_2)$; O_2F_2 (ClF_5) ← (Ag); 340° $(-F_2)$

$AgF_3\downarrow$, [6] порошок, красно-кор., неуст., диамагн., изостр. AuF_3, Ag—F 1.86 (конц.),

$M[AgF_4]$, M = K–Cs, $[O_2]$, XeF_5, крист., желт., оч. гигр., диамагн., анион – квадрат, изостр. $MAuF_4$ и $MBrF_4$
$Ba[AgF_5]$ [6]

"4+" $5+(d^6)$

(AgF) $CsF + F_2$ (*p*)

$Cs_2[AgF_6]$, в стр. типа K_2PtCl_6 – окт. $[Ag^{III}F_6]$, $d^8(t_{2g}^6e_g^2)$ и $[Ag^VF_6]$ $d^6(t_{2g}^6)$ [16]

0 | 1+ | 2+ | 3+

Ag↓, колл. р-р

HNO_3; H_2SO_4 (конц.); $C_{12}H_{22}O_{11}$; [H↑]; $C_6H_{12}O_6$; защитный колл. (белок); NH_3; CN^-; SCN^-

Ag^+, бц. ион, уст. к гидрол., обладает антибактериальным действием

H^+ ⇅ OH^-

$Ag_2O\downarrow$, кор., ПР $= 10^{-8}$, $K = 10^{-4}$, pH > 7 $+ H_2O \rightleftarrows Ag^+ + OH^-$, осн. средней силы

H^+ ⇅ OH^-

$[Ag(OH)_2]^-$, бц. линейный (*sp*) ион, сущ. при pH ⩾ 7, $K_{уст} = 10^4$

$[Ag(NH_3)_2]^+$, $K_{уст} = 10^7$
$[Ag(CN)_2]^-$, $K_{уст} = 10^{21}$
$[Ag(SCN)_2]^-$, $K_{уст} = 10^8$
$[AgГ_2]^-$, $K_{уст} = 10^5$ (Cl), $8 \cdot 10^7$ (Br), 10^{12} (I);
бц., линейные (*sp*) ионы

ан. окисл.; $H_2O\ (-O_2)$ (медл.); $O_3\ (OH^-)$; $S_2O_8^{2-}$; $H^+\ (-O_2)$

Ag^{2+} (?), кор. р-ры, очень сильн. окисл.

(быстро); OH^- | + $[ЭO_6]^{n-}$; HNO_3; H_2SO_4; $HClO_4$ (конц.)

$AgO\downarrow$, черн., очень сильн. окисл.; $+ H^+ \longrightarrow O_2 + ...$

$[AgAm_4]^{2+}$, квадрат
$[AgAm_6]^{2+}$, окт. (sp^3d^2), кор. или оранж., парамагн. (d^9) ионы, очень сильн. окисл.

$[Ag(IO_6)_2]^{7-}$
$[Ag(TeO_6)_2]^{9-}$, желт., диамагн. (d^8) анионы

$-O_2$; $S_2O_8^{2-}$

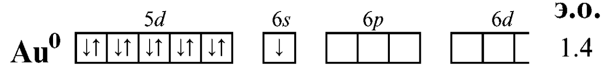
Ag_2O_3 (?)↓, черн., очень сильн. окисл.;

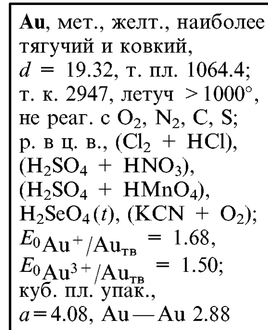
OH^- ↓

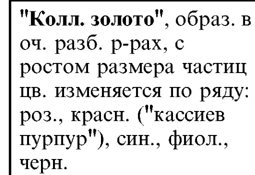
$[Ag(OH)_4]^-$ [13]

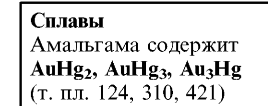
ЗОЛОТО

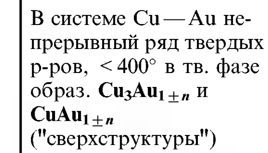
$1+(d^{10})$ "2+" $3+(d^{8})$ $5+(d^{6})$ $7+(d^{4})$

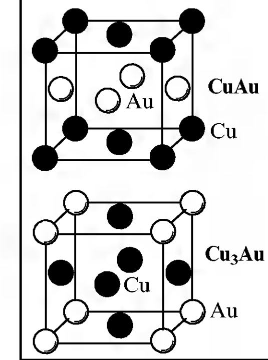


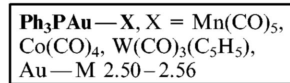


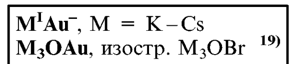


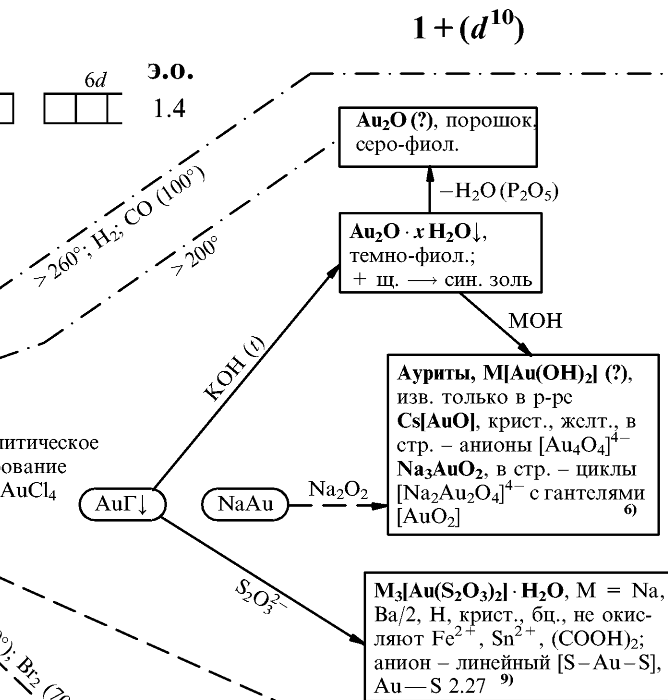












AuO = $Au^I[Au^{III}O_2]$ (?), порошок, темно-зел.

AuSO₄ (?), крист., красн.

Au_2O_3, порошок, кор., ΔH = –3, в стр. – сетка квадратов $[AuO_{1/2}O_{3/3}]$, Au — O 1.93 – 2.07 [5]

↑ 100°
AuO(OH)
↑ $-H_2O$ (P_2O_5)

$Au_2O_3 \cdot 2H_2O$↓, "золотая к.", желто-кор., р. в к. и щ., $K_к$ = 10^{-12} (I), 10^{-14} (II), 10^{-16} (III) > $K_{осн.}$

H^+ (pH ≈ 7)
MOH
H_2O
HNO_3

Аураты, $K[Au(OH)_4] \cdot H_2O$, желт. $M^{II}[Au(OH)_4]_2$, M = Ca – Ba ($\cdot 5H_2O$, зел.), анион – квадрат, Au — O 1.98
$NaAuO_2$
$M_6[Au_2O_6]$, M = Li, Na, анион – 2 квадрата с общ. стороной, Au — O 2.14 [12]

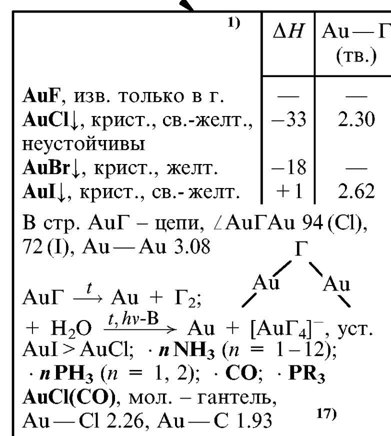
$NaNO_3$ (–NO)
ан. окисл. в р-ре H_2SO_4; H_2SeO_4 (конц.) (200°) HSO_3F + $S_2O_6F_2$

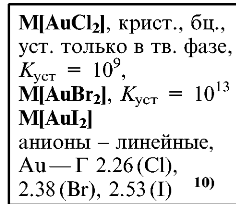
$Au_2(SO_4)_3$ (?), сущ. в конц. р-ре H_2SO_4
$[Au(SO_3F)_3]_2$, в мол. – 8-членные циклы $[AuOSO]_2$, Au — O 1.95 и 2.02
$Au_2(SeO_4)_3$, крист., желт.
$Au(TeOF_5)_3$ [14]

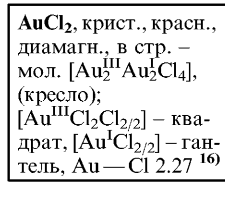
$Na_5[Au(HIO_6)_2] \cdot 3.5H_2O$ [13]
$Na_5[Au(H_2TeO_6)_2] \cdot 12H_2O$
$M[Au(SO_4)_2]$, крист., желт.
$K_5[Au(SO_3)_4] \cdot 5H_2O$, крист., бц.
$M[Au(SO_3F)_4]$; $Cs[Au(CF_3SO_3)_4]$, желт., диамагн., анион – квадрат
$M[Au(NO_3)_4]$, M = K, NH_4, Tl, крист., желт., анион – квадрат, Au — O 2.00
$H[Au(NO_3)_4] \cdot 3H_2O$, желт., т. пл. 72
$K_2H[Au(NO_3)_6]$
$M[Au(CH_3COO)_4]$, M = M^I, $M^{II}/2$

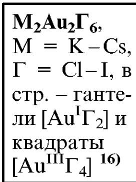
AuOCl↓, крист., красн., р. в конц. HCl; $\xrightarrow{290°}$ Au + Cl_2 + O_2; в стр. – циклы $[Au(Cl)O-]_6$, квадраты $[Au_2O_2]$ и $[AuCl_3O]$, Au — Cl 2.24, Au — O 2.03 [8]

Cl_2 (350°); Br_2 (70°); I_2 (50 – 100°)
F_2 (350°); Cl_2 (200°); Br_2 (20°)
KCN + O_2 + H_2O ("цианирование")
Zn[–M$_2$Zn(CN)$_4$]

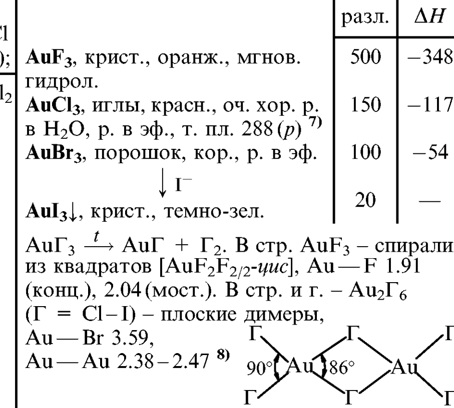




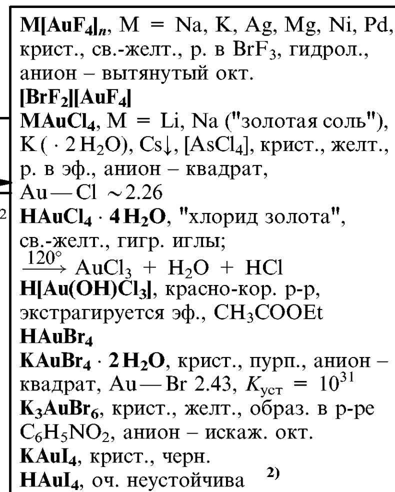


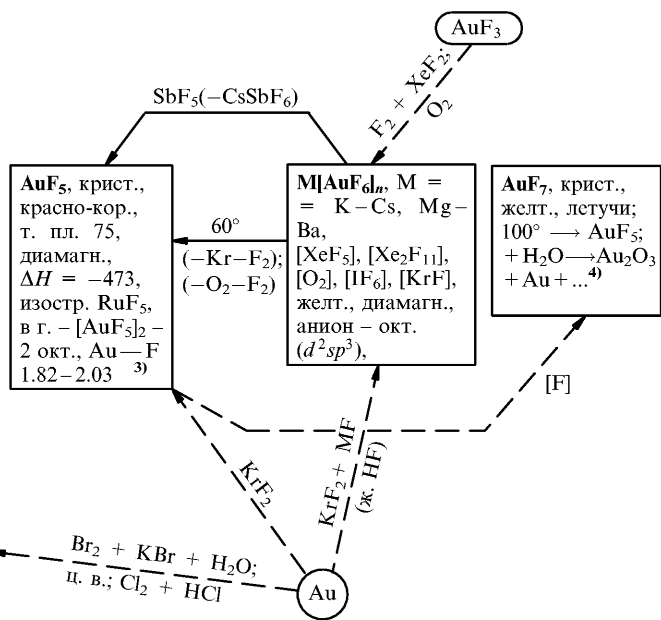


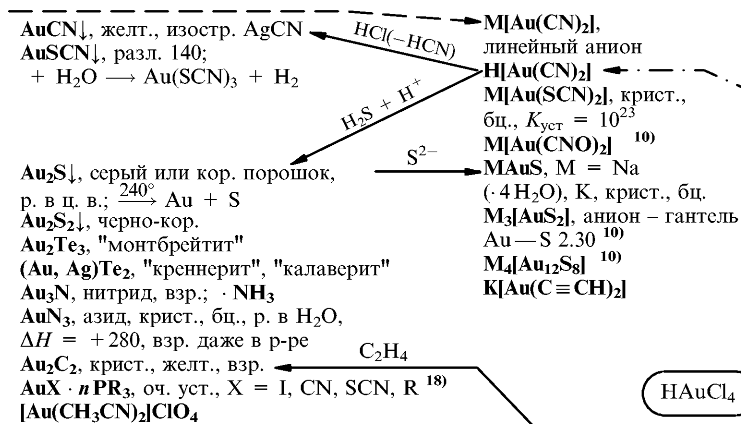
AuCl (CO); $SOCl_2$

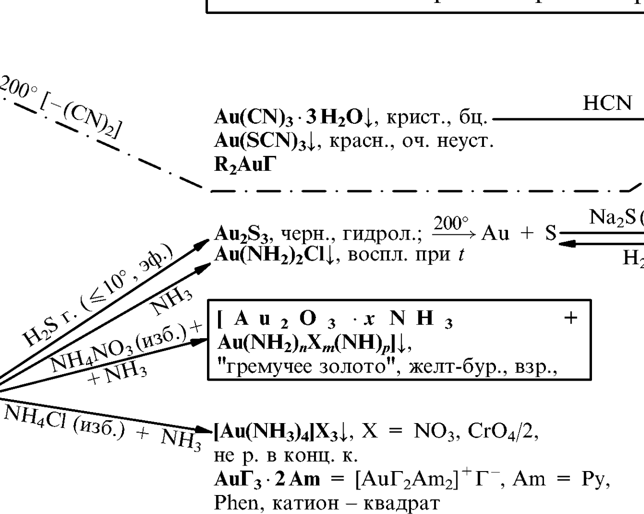


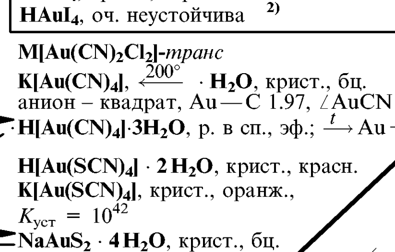
300°
HCl
$SOCl_2$

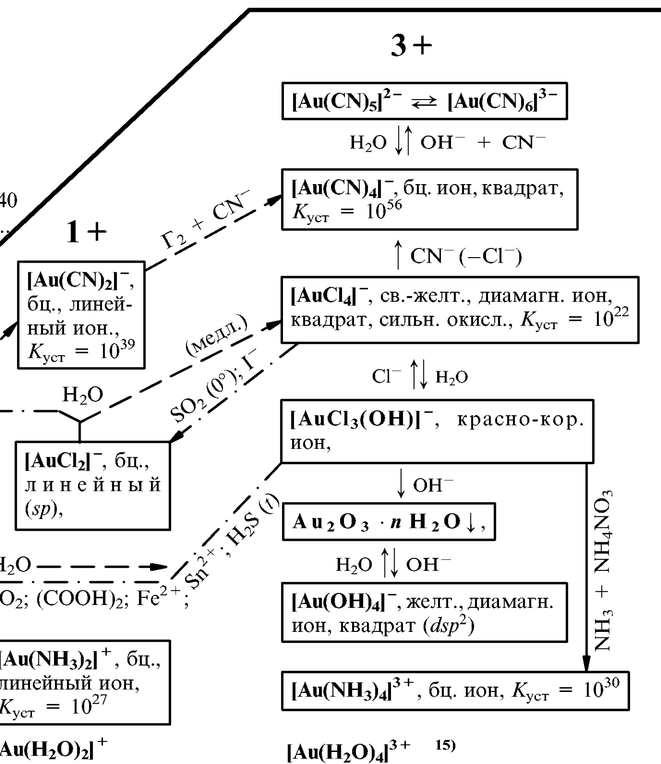


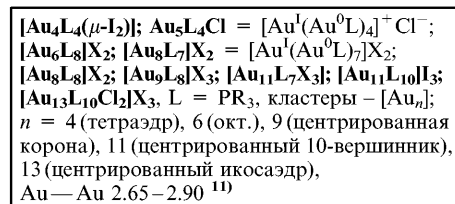






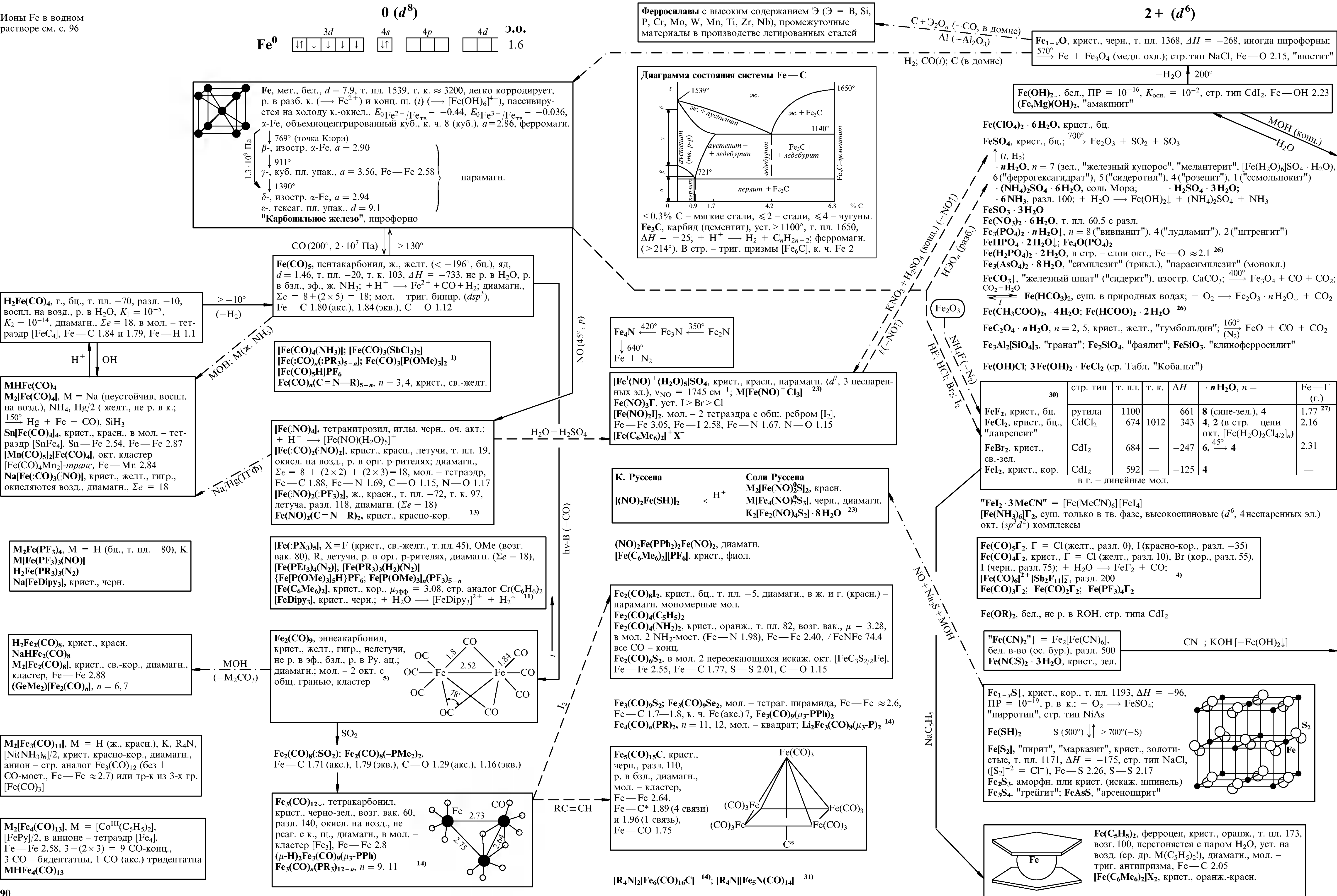






ЖЕЛЕЗО

Ионы Fe в водном растворе см. с. 96



$3+(d^5)$ | $4+(d^4)$ | $5+(d^3)$ | $6+(d^2)$

Fe → H_2O ($-H_2$, < 570°); O_2 (t) → O_2 (t); H_2 (> 570°)

Fe_3O_4 = $Fe^{III}(Fe^{II}Fe^{III})O_4$, крист., черн. с мет. блеском, ферромагн., т. пл. 1538 с разл., $\Delta H = -1116$, не р. в к., полупроводник, "магнетит", в стр. обращенной шпинели – тетраэдры $[Fe^{III}O_4]$ и окт. $[Fe^{II}Fe^{III}O_6]$

воздух (t); > 1400°

Fe_2O_3, крист., красн., $\xrightarrow{t}$ серые, $\Delta H = -820$, α-, гексаг., т. пл. 1562 с разл., парамагн., полупроводник, "красный железняк" ("гематит"), стр. тип корунда; γ-, крист., кор., ферромагн., "маггемит", куб., стр. шпинели с частичным заполнением вакансий Fe, Fe—O 1.97 (α)

FeO(OH), α-, β-, γ-, "бурый железняк" ("лимонит"), ("лапидокрокит" + "гетит"), стр. аналоги AlO(OH) "бемита" [10], ферромагн.

$-H_2O$

$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$↓, бурый, р. в к. и конц. щ.; $K_{1к.} = 10^{-13}$; $K_{1осн.} = 10^{-10}$, n = 4, 6, 2.5, **$Fe(OH)_3$**, "берналит", стр. аналог $CaTiO_3$ [32]

O_2 (мгнов.)

$FeO \cdot nFe_2O_3 \cdot xH_2O$ темно-зел.

H_2; CO (в домне)

O_2

$Fe + NaFeO_2$ (1000°)

$NaFe_2O_3$ – в стр. – слои окт., Fe—O ~2.2
$Li_xFe_3O_4$; $Li_xFe_2O_3$ [28]

OH^-, CO_3^{2-}

MOH (конц.); H_2O

$FeГ_2$ → H_2O_2 + KOH

[–OFe(OH)(OOH)]$_2$ (?), порошок, красн., разл. 0°

H_2O ($-O_2$); H_2O

Ферраты (II) [7]
$Na_2[Fe(OH)_4] \cdot 2H_2O$, крист., серо-зел.
$Ba_2[Fe(OH)_6]$↓, крист., св.-зел.
$Na_4[FeO_3]$; $Cs_2K_4[Fe_2O_5]$, крист., красн., в анионах — 1 и 2 тр-ка, к.ч. Fe 3 (d^2s), Fe–O ≈1.85–1.88

$Fe^{II}Fe_2^{III}(SO_4)_4 \cdot nH_2O$, n = 14 ("ремерит" = $[Fe^{II}(H_2O)_6][Fe^{III}(H_2O)_4(SO_4)_2]_2$-*цис*); 22 ("биллинит") [2]
$Fe^{II}Fe_4^{III}(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$, "копиапит"
$Fe_9O_8(PO_4)$; $Na_7Fe_4(PO_4)_6$
$Fe_{16}^{III}Fe_9^{II}(PO_4)_{14}(OH)_{24}$
$[R_4N][Fe^{II}Fe^{III}(C_2O_4)_3]$ [2]

Ферраты (III) ("ферриты") [18]
$Na_4[Fe(OH)_7] \cdot 2H_2O$; $Na_5[Fe(OH)_8] \cdot 5H_2O$, крист., бц.
M_5FeO_4; $K_6[Fe_2O_6]$; $M_4Fe_2O_5$; $K_{14}[Fe_4O_{13}]$; $Na_{14}[Fe_6O_{16}]$, анионы – изолированные или конденсированные тетраэдры, стр. аналоги силикатов, Fe—O 1.82–1.91
$LiFe_5O_8$, $Na_3Fe_5O_9$, $Ba_2Fe_6O_{11}$, $M_2Fe_4O_7$, M = K, Pb/2
$MFeO_2$, крист., красн., стр. тип NaCl
$M^{II}(FeO_2)_2$ = $M^{II}Fe^{III}[Fe^{III}O_4]$, полупроводниковые со стр. обращенной шпинели, M^{II} = Mg ("магнезиоферрит"), Ni ("тревορит"), Ti ("ульвешпинель"); со стр. нормальной шпинели M^{II} = Zn ("франклинит"), Mn ("якобсит"),

Ферраты (IV) [7]
Li_2FeO_3; $M^{II}FeO_3$
Na_4FeO_4
$M_2^{II}FeO_4$, M^{II} = Sr, Ba, стр. шпинели
Ba_3FeO_5, крист., черн.
> 0° ⟶ Fe^{III} + Fe^{V}

Феррат (V) [7,30]
K_3FeO_4, крист., черн., парамагн., $\mu_{эфф.}$ = 3.88, анион – тетраэдр (sp^3), Fe—O 1.71
$LiLa_2FeO_6$, стр. перовскита

KOH ($-O_2$)

Ферраты (VI)
K_2FeO_4, крист., красно-фиол., разл. 200, изостр. K_2CrO_4
$BaFeO_4$, разл. 120,
$\cdot H_2O$↓, крист., красн., парамагн., $\mu_{эфф.}$ = 3, анион – тетраэдр (d^3s), Fe—O 1.65

$M_2O_2 + O_2$ (t); $K_2O + O_2$ (t); KNO_3 + KOH; KClO + KOH; t ($-O_2$)

N_2O_4 (–NO)

K_2O_2 + KOH; KNO_3 + KOH; ан. окисл.

$[Ph_4As]_2[Fe(NO_3)_4]$
$M_4[Fe(NO_2)_6]$; [NO][Fe(NO_3)_4] [15]
$K_2[Fe(C_2O_4)_2] \cdot 6H_2O$, крист., золотисто-желт., р. в H_2O (в отличие от соединений Co и Ni)

N_2O_5 (ж.) ← Fe → $Г_2$

$Fe(ClO_4)_3$, крист., бц., **$\cdot 10H_2O$**, крист., роз.
$Fe_2(SO_4)_3$, крист., бц., разл. ≈500; **$\cdot nH_2O$**, n = 10 [9] ("квенштедтит"), 9 ("кокимбит"), 7 ("корнелит"), 6 ("лаузенит")
$\cdot M_2SO_4 \cdot 24H_2O$, квасцы, бц. (фиол. за счет следов Mn^{3+})
$\cdot 3Na_2SO_4 \cdot 3H_2O$, "ферринатрит"; **$\cdot K_2SO_4$** ("яваит")
$Fe(SO_4)(OH) \cdot nH_2O$, n = 1.5, 2 ("бутлерит"), 5; **$FeO(SO_2F)$** [9]
$Fe_2(SeO_3)_3 \cdot nH_2O$, n = 3 (в стр. – окт. $[FeO_6]$), 6 [16]
$Fe(NO_3)_3$, [6] **$\cdot 9H_2O$**, крист., моноκл., разл. 50; **$\cdot 6H_2O$**, т. пл. 40
$Fe(H_3O)(HPO_4)_2$; [3] **$Fe_4(PO_4)_3(OH)_3$** [9]; **$Fe(H_2PO_4)_3$**, **$\cdot nH_2O$**, n = 1, 0.5
$Fe_3(H_3O)(HPO_4)_2(H_2PO_4)_6 \cdot 4H_2O$ [9]
$FePO_4$↓, крист., желт., стр. типа кварца
$FeAsO_4 \cdot 2H_2O$↓, "скородит"; **$Fe(H_2AsO_4)_3 \cdot 5H_2O$** [9]
$Fe_3(AsO_4)_2(OH)_3 \cdot 5H_2O$, "фармакосидерит"
$[Fe_3O^*(RCOO)_6]^+X^-$, крист., красн., в центре иона – тр-к $[Fe_3O^*]$, Fe—O* 1.89; **$Fe_{11}O_6(OH)_6(RCOO)_{15}$**
$Fe_4O_2(RCOO)_8(H_2O)_6$, Fe—O 1.84–2.08 [9]
$Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot 5H_2O$, крист., желт.; **$NaFe(SiO_3)_2$**, "эгирин"

FeOF, крист., черн., **$\cdot nH_2O$↓**
FeOCl, красн., разл. 300, слоистая стр. типа CdI_2, отсутствуют 1/3 ат. M [20]

$[ClO_2][Fe(ClO_4)_4]$
$M_2[Fe(IO_6)]$, M = Na, K (р. в H_2O), LiK/2↓
$HFe(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$; $M[Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]$
$M_3[Fe(SO_4)_3]$, M = NH_4, Na ($\cdot 3H_2O$, "ферринатрит") [6]
$RbFe(SeO_4)_2$ [16]
$M[Fe(NO_3)_4]_n$, M = Cs, $[R_4N]$, [NO] (= "$Fe(NO_3)_3 \cdot N_2O_4$"), $[(NO_3)^-(NO)_3^+]^{2+}$ (= "$Fe(NO_3)_3 \cdot 1.5N_2O_4$"), анион – сплющенный тетраэдр, к. ч. Fe 8 (додекаэдр, sp^3d^4), NO_3^- бидентатны [3]
$(NO)[Fe(NO_2)_4]$ [15]
$M[Fe_3(H_2PO_4)_6(HPO_4)_2] \cdot 4H_2O$; $(NH_4)Fe(HPO_4)_2$
$Li_3Fe_2(PO_4)_3$ [3]; **$K_3Fe_3(PO_4)_4 \cdot H_2O$; $M_2[Fe_4O(PO_4)_4]$** [3]
$K[Fe_4(AsO_4)_3(OH)_4] \cdot (6-7)H_2O$, "фармакосидерит"
$M_3[Fe(C_2O_4)_3]$, M = NH_4 ($\cdot 3H_2O$), K ($\cdot 3H_2O$ "мингуцит"), Na ($\cdot 5.5H_2O$), (NaMg)($\cdot 9H_2O$, "степановит");
hν (λ < 4900 A) ⟶ $M_2[Fe(C_2O_4)_2]$ + CO_2↑ (количественно)

$[NO][FeOCl_2]$, $M_2[Fe_2OCl_6]$, Fe—O 1.75, Fe—Cl 2.21, ∠FeOFe 180 [21]

MFeF$_3$, M = K–Cs
$M_2[FeF_4]$; $Ba_2[Fe_3F_{10}]$; $Cs_7Fe_4F_{15}$, в стр. – конденсированные окт.
$MFeCl_3$, M = Rb, Cs, в стр. – окт.
$M_2[FeCl_4]$, M = Li, K ($\cdot 2H_2O$, "дугласит"), крист., бц., высокоспиновый (4 неспаренных эл.), анион – тетраэдр (sp^3), Fe—Cl 2.30
M_3FeCl_5, M = NH_4, Tl
Na_6FeCl_8; $Na_2Fe_3Cl_8$
Cs_3FeBr_5 [8]

$Fe_2F_5 \cdot nH_2O$, n = 2 (красн.), 7 (желт.) (= $[Fe^{II}(H_2O)_6][Fe^{III}F_5(H_2O)]$; $\xrightarrow{300°}$ FeF_2 + $FeF_3 \cdot H_2O$
$Fe_3F_8 \cdot 2H_2O$ = $2[Fe^{III}F_{6/2}] \times [Fe^{II}F_{4/2}(H_2O)_2]$, Fe^{III}—F 1.92, Fe^{II}—F 2.11
Fe_3I_8 = $2FeI_3 \cdot FeI_2$; + K_2CO_3 ⟶ KI + CO_2 + Fe_3O_4↓ [17]

K_xFeF_3, x < 1, "бронзы" ← $KFeF_3$

	ΔH	$\cdot nH_2O$, n =
FeF_3, крист., св.-зел., возг. > 1000, изостр. ReO_3, Fe—F 1.52	−994	4.5, 3 бц. или роз., р. в HF [20]
$FeCl_3$, крист., темно-кор., т. пл. 308, т. к. 317, в стр. – трехмерная сетка окт. $[FeCl_6]$, в г. – димерные мол., "молизит"	−396	**6**, крист., желто-кор., т. пл. 37, = $[FeCl_2(H_2O)_4]Cl(H_2O)_2$, Fe—Cl 2.30, Fe—O 2.07; **2.5**
$FeBr_3$, крист., кор., возг.; $\xrightarrow{100°}$ $FeBr_2 + Br_2$, изостр. $FeCl_3$	−264	**6**, красн.
FeI_3↓ ⇄ $FeI_2 + I_2$,		

$Fe(CO)_5$ → $I_2(CH_2I_2)$

$MFeF_4$, M = Rb, Cs, $[XeF_5]$, крист., бц., $\mu_{эфф.}$ = 5.85, в стр. – слои окт. [25]
M_2FeF_5, в стр. – цепи окт., Fe—F 1.80–2.04; **$Cs_3Fe_2F_9$**
$M_3[FeF_6]$; $H_3[FeF_6] \cdot 3H_2O$, крист., св.-зел.
$M_2[FeF_5(H_2O)]$, высокоспиновые (5 неспаренных эл.), окт. (sp^3d^2) комплексы, Fe—F 2.03
$H[FeCl_4] \cdot 3Et_2O$
$M[FeCl_4]$, M = M^I, $[PCl_4]$, $[AsR_4]$, высокоспиновые тетраэдрические комплексы (sp^3), Fe—Cl 2.17–2.22 } гидрол.
$M_2[FeCl_5]$; $K_2[FeCl_5(H_2O)]$, "эритросидерит"
$M_3[FeCl_6]$; $Cs_3[Fe_2Cl_9]$, анионы – окт.
$M[FeBr_4]$, M = Li–Cs, Tl, Ag, анионы – окт.; **$Cs[FeF_4]$** [12]

Fe → I_2 = CsI (t, p); Э + F_2 (p)

$FeF_5 \cdot ЭF_5$, Э = Sb, Pt
Cs_2FeF_6 [22]

$H_4[Fe(CN)_6]$, железисто-синеродистая к., крист., бц., сильн. к., $K_3 = 10^{-2}$, $K_4 = 10^{-4}$; **$\cdot nX$**, X = H_2SO_4, $(C_2H_5)_2O$
$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, желт. кровяная соль, не ядовита, диамагн., анион – правильный окт., Fe—C 1.89, C—N 1.15
$Ba_2[Fe(CN)_6]$↓
$K_2Ca[Fe(CN)_6]$↓; $Ca_2[Fe(CN)_6]$
$K_2Fe[Fe(CN)_6]$↓, бел., стр. близка $MFe^{II}Fe^{III}(CN)_6$
$M_n[Fe^{II}(CN)_5X]$, X = NH_3, SO_3^{2-}, NO^0, NO^-, Py, H_2O, **"пруссиды"**
$Na_2[Fe^{II}(CN)_5(NO)^+] \cdot 2H_2O$, нитропруссид, крист., красн., р. в H_2O и сп. (наиболее уст. среди пруссидов), анион – искаж. окт., Fe—C 1.90, Fe—NO 1.63, N—O 1.13, C—N 1.14; $\nu_{N=O}$ = 1940 $см^{-1}$, реактив на S^{2-} и SO_3^{2-} (фиол. и красн. окраска)
$M_2[Fe(NCS)_4]$; $M_4[Fe(NCS)_6]$, $K_{уст.} = 10^2$

Fe^{3+} →; ← $Ca(OH)_2$

"Берлинская лазурь", **"турнбулева синь"**, колл. р-ры **$MFe^{II}Fe^{III}(CN)_6$**, M = Na–Rb, разл. щ., в стр. – сетка кубов из ат. Fe, на ребрах – CN, в 1/2 центров – M^+; окт. $[Fe^{II}C_6]$ и $[Fe^{III}N_6]$ распределены статистически
$Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot 14-16H_2O$↓, "прусcеновская лазурь", крист., син., в стр. – окт. $[Fe^{II}C_6]$, $[Fe^{III}N_6]$, $[Fe^{III}N_2O_4]$; Fe—C 1.93, Fe—N 2.00, Fe—O 2.16, ферромагн. [24]

← Fe^{2+}

$H_3[Fe(CN)_6]$, железосинеродистая к., крист., кор., сильная к., неуст.
$M_3[Fe(CN)_6]$, M = K (красн. кровяная соль), Na ($\cdot 6H_2O$), кор., порошок желт., яд, низкоспиновый (1 неспаренный эл.); анион – искаж. окт. (t_{2g}^5; d^2sp^3)
$M_n[Fe^{III}(CN)_5X]$, "пруссиды", X = CO, NO, Py, NH_3, H_2O, NO_2^-, NCS^-, N_3^-, SO_3^{2-}, низкоспиновые комплексы

$Fe(OR)_3$, красн., не р. в ROH, стр. типа $Al(OH)_3$
$Fe_{10}O_4(OEt)_{22}$, $Fe(OPr\text{-}i)_3$, р. в ROH [33]

"$Fe(CN)_3$"↓ = Fe[Fe(CN)$_6$], крист., кор., стр. близка $MFeFe[(CN)_6]$

$Fe(NCS)_3 \cdot 3H_2O$, крист., темно-красн., р. в сп., эф.

$K_3[Fe(NCS)_6] \cdot 2H_2O$, крист., темно-красн., анион – неустойчив; + H_2O ⟶ $[Fe(NCS)_n(H_2O)_{6-n}]^{(n-3)-}$, $K_{1-3} = 10^{-4.6}$; $K_{1-6} = 10^{-3}$
$K_3[Fe(NCO)_6] \cdot 3.3H_2O$ [29]

Fe_2S_3, крист., желто-зел.; + H_2O ⟶ FeS↓ + S↓ + $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$↓

S^{2-} (0°, N_2) ← Fe^{3+}; K_2S (t)

$[Fe(C_5H_5)_2]^+X^-$, соли феррициния, крист., син., парамагн. (1 неспаренный эл.), низкоспиновый, катион сущ. в р-ре H_2O

$M[FeS_2]$, гол., **$\cdot nH_2O$**, крист., красно-фиол., анион – $[FeS_{4/2}]_\infty$, Fe—S 2.22; **$Ba_{1+x}Fe_2S_4$**
Na_3FeS_3, анион – $[Fe_2S_{2/2}S_4]$ [29]

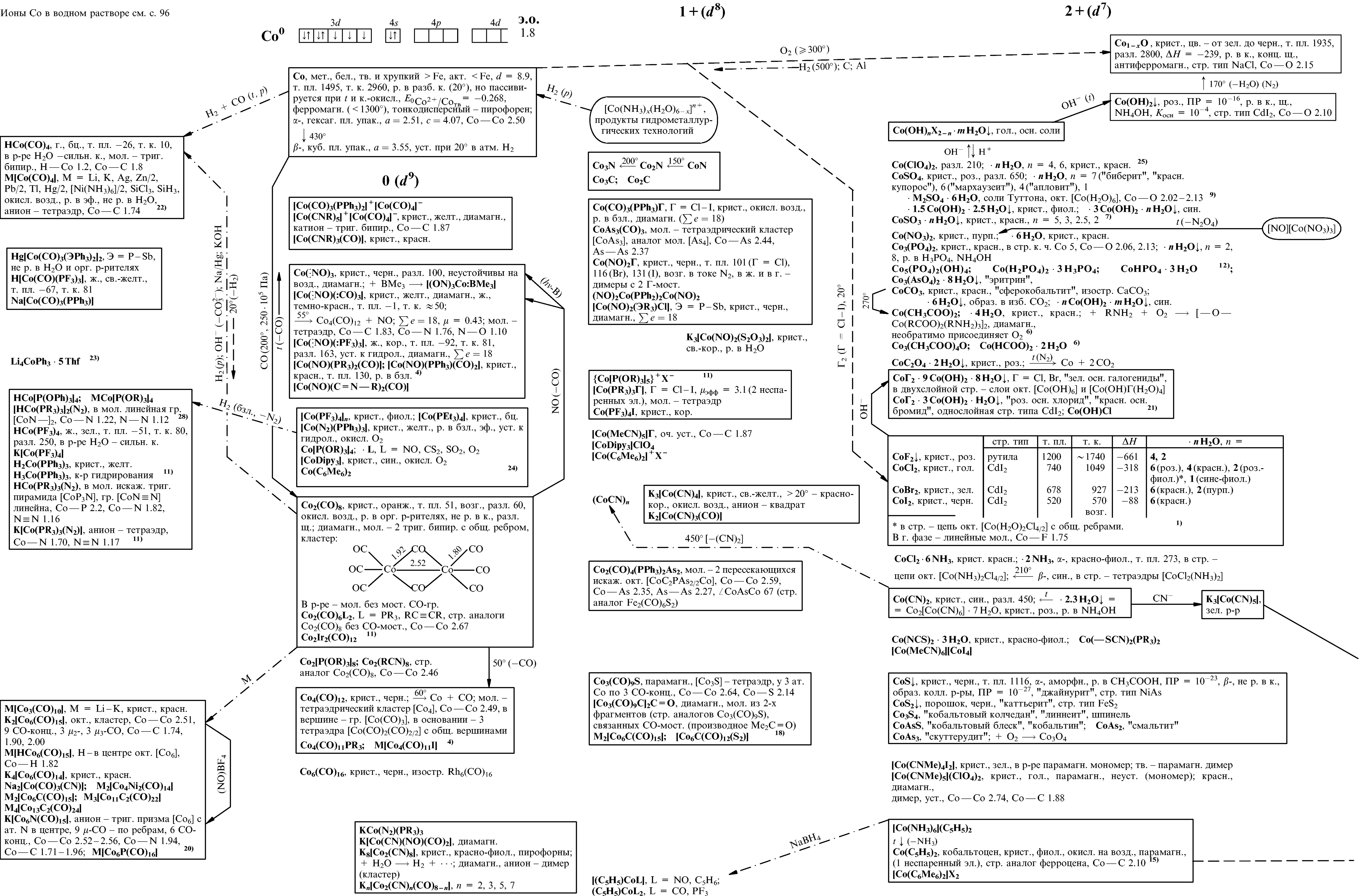
$BaFe_2S_3$

Fe → S (t); S + Na_2CO_3 (800°)

KFe_2S_3, "расвулит", в стр. – цепи $[FeS_{4/2}]$, Fe—S 2.20–2.32
$Na_3Fe_2S_4$ [19]

КОБАЛЬТ

Ионы Co в водном растворе см. с. 96



3+ (d^6)

4+ (d^5)

5+ (d^4)

O_2 (< 500°)

> 900°

Co_3O_4 = $Co_2^{III}[Co^{II}O_4]$, крист., черн., ΔH = −904, стр. нормальной шпинели (ср. Fe_3O_4)

−O_2 (> 250°)

Co_2O_3 (?), порошок, кор., сильн. окисл.

$Co(OH)_2$ — OCl^-; H_2O_2 (OH^-)

$CoO_2 \cdot nH_2O$↓, черн.

Co_3O_4 — M_2O_n + O_2 (t)

Кобальтат (V)(?)
K_3CoO_4, крист., сине-черн.

CoO(OH), "станьерит" ←(150°) **$Co_2O_3 \cdot nH_2O$**↓, кор., р. в NH_4OH, не р. в щ.

(3.3−3.5)+
K_xCoO_2, x = 0.5−0.67, "бронзы" [14]

Кобальтаты (IV) [3]
$K_6Co_2O_7$; Li_8CoO_6
M_4CoO_4, M = Li−Cs
Ba_2CoO_4; $BaCoO_3$, крист., красно-кор., анион – тетраэдр, Co—O ≈ 1.8 (M^I) или цепи окт. с общ. гранями, Co—Co 2.38, Co—O 1.87

M_2O (t); MOH (конц.)
H_2O

Кобальтаты (II) [10]
$Na_2[Co(OH)_4]$; $Ba_2[Co(OH)_6]$, крист., красно-фиол.
$Li_6[CoO_4]$, анион – тетраэдр, Co—O 2.00
Na_4CoO_3; $Na_{10}Co_4O_9$, красн., анион – тр-к или цепь тр-ков, Co—O 1.79−1.92
$K_2Na_4[Co_2O_5]$, анион – 2 тетраэдра с общ. гранью, Co—O 1.78−1.91
CoO · M_2O_3, шпинели (M = Al, "тенарова синь")
ZnO · CoO, "зелень Ринмана"

O_2 (t)

H_2SO_4

Кобальтаты (III) [14]
$K_3[Co(OH)_6]$, крист., зел.
Na_5CoO_4, фиол., анион – тетраэдр, Co—O 1.86−1.91
$MCoO_2$, M = Li−Rb, порошки, темно-красн. или черн., в стр. – слои тетраг. пирамид $[CoO_5]$, Co—O 1.91−1.99
$M^{II}Co_2O_4$, шпинели, (M^{II} = Zn, "зелень Ринмана", разл. 1000, −O_2↑)

$Co_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, крист., сине-зел., разл. 30
· **$M_2^ISO_4 \cdot 24H_2O$**, темно-син., квасцы, оч. неустойчивы, диамагн. (!)
$Co(SO_3F)_3$, крист., фиол. [26]

K_3CoF_7; Cs_2CoF_6, крист., желто-кор., анион – окт., $\mu_{эфф}$ = 2.9 (?), стр. типа K_2PtCl_6

Co — N_2O_4

$NH_4[Co(ClO_4)_3]$; $(NO_2)_2[Co(ClO_4)_4]$ [25]
$K_2[Co_3(OH)_2(SO_4)_3] \cdot 2H_2O$, анион – слои окт., Co—O ~2.1 [17]
$K_2[Co(SO_3)_2]$, крист., св.-красн.
$M[Co(NO_3)_3]$, M = NO (= "$Co(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$"), R_4N
$M_2[Co(NO_3)_4]$, M = $[AsR_4]$, R_4N, NO (= "$Co(NO_3)_2 \cdot 2N_2O_4$"), анион – додекаэдр $[CoO_8]$, NO_3^- – бидентатны [27]
$K_2[Co(NO_2)_4]$, крист., желт.
$K_4[Co(NO_2)_6]$, низкоспиновый (1 неспаренный эл.), окт. комплекс, $\mu_{эфф}$ = 1.85
$(NH_4)_2[Co(CO_3)_2]$↓, крист., красн.
$K_2[Co(CO_3)_2(H_2O)_4]$-*транс* [19]
$K_4[Co(HCOO)_6]$
$Cs[Co(HCOO)_3]$, Co—O в окт. 2.11 [19]
$K_2[Co(C_2O_4)_2] \cdot 6H_2O$, крист., красно-кор.

O_2

$M_3[Co(NO_2)_6]_n$↓, крист., желт., M = K, Cs, NH_4, Tl, Ag; M = Na, Mg/2, Ba/2 – р. в H_2O, к. ч. Co 12 (икосаэдр), NO_2^- бидентатны
$Na_3[Co(CO_3)_3] \cdot 3H_2O$↓, крист., зел., разл. 90
$(NH_4)_3[Co(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$

$Co(CH_3COO)_3$, крист., черно-зел., разл. 100
$[Co_3O(HCOO)_6]^+X^-$ [26]

HCl (−5°)

CoF_2 — XeF_2

CoF_3, крист., св.-кор., возг., разл. 350, ΔH = −774, стр. близка ReO_3, сильн. окисл., + Э ⟶ $ЭF_n$ (Э = As, P, C, Si, Br, I);
· **$3.5H_2O$**, крист., зел., парамагн. (4 неспаренных эл.); [10]
+ H_2O ⟶ $Co(OH)_3$↓ + HF [26]
$CoCl_3$, крист., темно-зел., оч. неустойчивы, ΔH = −268, разл. на свету

$[XeF_5][CoF_4]$, крист., гол., разл. 80, μ = 5.5, анион – слои окт.
M_3CoF_6, M = Li−Cs, крист., гол., высокоспиновые комплексы Co^{III}, (sp^3d^2, 4 неспаренных эл.), $\mu_{эфф}$ = 4.3
$Sr_5Co_3F_{19}$ [16]

M_2CoF_4; $CsCo_2F_5$, анионы – тетраэдры
$MCoF_3$; $K_3Co_2F_7$; M_4CoF_6; $Cs_7Co_4F_{15}$, крист., роз., парамагн. (3 неспаренных эл.), окт. анионы (sp^3d^2) [9]
$MCoCl_3$, крист., син., в стр. – цепи окт.
M_2CoCl_4, крист., син., парамагн. (3 неспаренных эл.), анион – тетраэдр (sp^3), Co—Cl 2.34
M_3CoCl_5, M = NH_4, Tl, Rb, Cs
M_2CoBr_4, анион – тетраэдр; **$M_2[CoBr_4(H_2O)_2]$**
$CsCoBr_3$
$Cs_2[CoI_4]$; Cs_3CoI_5 = $Cs_3[CoI_4]I$, зел., Co—I 2.59 [8]

$[CoF_3(NH_3)_3]$, крист., диамагн.
$[CoГ_3(PR_3)_2]$, Г = Cl, Br, крист., парамагн. (2 неспаренных эл.), к. ч. Co 5 (dsp^3)

$CoH(PR_3)_4$ — $(NSCl)_3$

$Co(CN)_3$, крист., син.; · **$2H_2O$**, крист., красн.
$[Co(—NSO)Cl_2(PR_3)_2]$, крист., желто-зел., р. в бзл., диамагн. [26]

120°

$M[Co(CN)_4]$ ←(t) **$M[Co(CN)_4(H_2O)_2]$**, M = H, M^I, крист., красн.
$H_3[Co(CN)_6] \cdot H_2O$, крист., бц., сильн. трехосн. к.
↑ H_2S ↑ H_2SO_4
$Cu_3[Co(CN)_6]_2$↓ ←(Cu^{2+}) **$K_3[Co(CN)_6]$**, крист., желт., изостр. $K_3[Fe(CN)_6]$, анион – октаэдр (d^2sp^3), Co—C 1.90, $K_{уст}$ = 10^{64}

$[R_4N]_3[Co(CN)_5]$, крист., желт., анион – тетраг. пирамида, Co—C 1.89 (экв.), 2.01 (акс.), $K_{уст}$ = 10^{19}
$K_6[Co_2(CN)_{10}] \cdot 6H_2O$, крист., красн., сущ. в атм. H_2, диамагн., в стр. – димерные анионы (кластеры)
↓ X
$K_6\{[(CN)_5Co]_2X\}$, X = C_2F_4, C_2H_2, SO_2, $SnCl_2$
$M_2[Co(—NCS)_4] \cdot nH_2O$, M = Na (n = 8), K (3), NH_3 (4), Hg/2, Ba/2, иглы, син., р. в орг. р-рителях, экстр. эф., высокоспиновый комплекс, тетраэдр (sp^3), Co—N 1.96, $K_{уст}$ = 10^2
$M_3[Co(NCS)_5]$; $M_4[Co(NCS)_6]$ [2]
$M_2[Co(CNO)_4]$, $K_{уст}$ = 10^5

H_2O (−H_2)

$[Co(NH_3)_6](OH)_3$, крист., желт., сильн. осн., K_3 = 10^{-2}

O_2

$CoCl_2$ — $[R_4N]CN$ + O_2 (ДМФА)

$K_6[(CN)_5Co(O_2)^{2-}Co(CN)_5]$, крист., красно-кор., диамагн., разл. H_2O
$K_8[Co_2(CN)_{10}(O_2)^{2-}](NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, в анионе – перекисный мостик [CoO—OCo], Co—O 1.98, O—O 1.45, ∠OOCo 119
$[R_4N]_3[Co(CN)_5(O_2)^-] \cdot 5H_2O$, оксигенильный комплекс, в окт. анионе ∠CoOO 175, Co—O 1.93, O—O 1.13; **$K_5[Co_2(CN)_{10}(O_2)^-]$**
$K_3[Co(CN)_5(NO)^-] \cdot 2H_2O$, крист., желт., диамагн., $\nu_{N=O}$ 1125 см$^{-1}$ [5]

CF_3I

$[Co(C_5H_5)_2]^+X^-$, соли кобальтициния, крист., желт., диамагн., катион изоэлектронный $Fe(C_5H_5)_2$, не разлаг. ц. в.; X = OH, сильн. осн.

Амминокомплексы Co

2+

$[Co(NH_3)_6]^{2+}$, желт., окт., высокоспиновый (sp^3d^2), $\mu_{эфф}$ = 5.04,

O_2

$[Co(NH_3)_4]^{2+}$, $K_{уст}$ = 10^5

$[Co(NH_3)_2Г_2]$, α-, тетраэдрическая мол.; β-, в стр. – цепь окт.

3+

$\{[En_2Co]_2(OH)(O_2)^-\}X_3$ [13]

$\{[(NH_3)_5Co^{III}]_2(O_2)^{2-}\}X_4$, X = NO_3, NCS, SO_4/2, **перекиси**, крист., кор., диамагн.; O—O 1.47−1.65; ν_{O-O} 850−860 см$^{-1}$;
+ H^+ ⟶ O_2, не реаг. с V^{2+}, Cr^{2+}

NH_3; 1.96; 1.83; 112°; O; Co

t; HNO_3

$\{[(NH_3)_5Co^{III}]_2(O_2)^-\}X_5$, X = Cl, NO_3, ClO_4, SO_4/2, SiF_6/2, **надперекиси**, крист., зел., парамагн. (1 неспаренный эл.), O—O 1.31−1.45; ν_{O-O} 870−890 см$^{-1}$ [13]

NH_3; 1.98; 2.38; O; Co

акт. уголь

Гексаммины $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, "лутеосоли" (желт.), диамагн., уст. к конц. H_2SO_4, окт. катион $K_{уст}$ = 10^{36}

−O_2

Пентаммины
$[Co(NH_3)_5X]^{2+}$, X = $Г^-$, NO_3^-, "пурпуреосоли"; при X = NO_2^- сущ. 2 изомера с гр. —NO_2 и —ONO (солевая изомерия)
$[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$, "розеосоли"

Тетраммины
$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$, *транс*-, "празеосоли" (зел.), *цис*-, "виолеосоли" (геометрическая изомерия)
$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+$, *транс*-, "кроцеосоли" (св.-желт.); *цис*-, "флавосоли" (кор.)

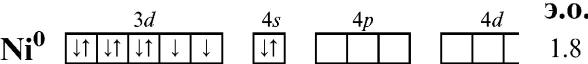
Триаммины
***фас*-$[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$**, желто-кор., мол. – мономер
$[Co(NH_3)_6]^{3+}[Co(NO_2)_6]^{3-}$
$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+$ × ×**$[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]^-$**, желт., димеры ("координационная полимерия")

Диаммины
$[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]^-$, *транс*-

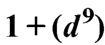
Моноаммины
$[Co(NH_3)(CN)_5]^{2-}$

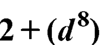
НИКЕЛЬ

Ионы Ni в водном растворе см. с. 96

Ni⁰ 

э.о. 1.8





Ni, мет., блестящий, бел., d = 8.9, т. пл. 1455, т. к. ≈ 2900, акт. < Fe и Co; р. в к. (пассивируется конц. HNO_3) и [NH_4OH + $(NH_4)_2CO_3$]; E_0 $Ni^{2+}/Ni_{тв}$ = −0.25; ферромагн. (< 358°); α-, гексаг. пл. упак., a = 2.65, c = 4.32, Ni — Ni 2.48

↓ 250°

β-, куб. пл. упак., a = 3.52 (уст. при 20°)

"Скелетный Ni Ренея", порошок, черн., содержит р. H_2, к-р гидрирования

↑ конц. NaOH [−NaAl(OH)₄]

Сплав Ni−Al

Ni-сплавы: содержание 4−5% Ni повышает антикоррозионные св-ва сталей; "инвар" (36% Ni + 0.2% C + 64% Fe) имеет минимальный коэффициент линейного расширения; "магнитный сплав" содержит 11−14% Al, 22−34% Ni, остальное − Fe

CO (50−80°); 180°

O_2 (t) →; ← H_2 (400°); C

Ni_2H, стр. тип *анти*-CdI_2 [13]

$HNi(N_2)(PR_3)_2$

0 (d^{10})

$Ni(CO)_4$, ж., бц., яд, т. пл. −19, т. к. 43, разл. 180, ΔH = −146, взр. на возд., р. в орг. р-рителях, не р. в к. и щ.; диамагн., мол. − тетраэдр (sp^3), Ni — C 1.84, Ni — O 1.15

$[Ni(CO)_n(PPh_3)_{4-n}]$, крист., св.-желт., мол. − тетраэдр [6]
$[Ni(CO)_n(PF_3)_{4-n}]$, мол. − тетраэдр., Ni — P 2.10
[Ni(CO)(C≡N—Me)₃]
[Ni(CO)(N≡C—N═R₂)]₂, крист., оранж., неустойчивы на возд.

Ni(acac)₂

PPh_3 + N_2 (−70°)

$[Ni(PX_3)_4]$, X = F (ж., бц., т. пл. −55, т. к. 71), H, Cl, R, OR, OCN, мол. − тетраэдр
$[Ni(PR_3)_3(N_2)]$
$[Ni(PPh_3)_2(O_2)]$; + H_2O ⟶ H_2O_2 + ...
$Ni(PPh_3)_2(C_2H_4)$, мол. почти плоская, Ni — P 2.20, Ni — C 2.00, C — C 1.46, ∠PNiP 112, ∠CNiC 43
$[Ni(ЭR_3)_4]$, Э = As, Sb; **$[Ni(PR_3)]_2(\mu$-$CS_2)_2$** [1]

[Ni(C═N—R)₄], крист., желт., гидрофобны, уст. > $Ni(CO)_4$; $\xrightarrow{O_2}$ **$[Ni(CNR)_3(O_2)]$**
$Ni_4(CNR)_n$, n = 6, 7

C_5H_6

$[NiPy_3(SO_2)^0]$, разл. 150, не окисл. [12]
$[NiDipy_2]$, крист., син., пирофорны
$Ni(C_5H_6)_2$, дициклопентадиенникель (0)

$K_n[Ni(CN)_n(CO)_{4-n}]$ [12]
↑ CO
$K_4[Ni(CN)_4]$, крист., желт., разл. на возд.; анион − тетраэдр (sp^3); + H_2O ⟶ $K_4[Ni_2(CN)_6]$ + H_2 + + KCN + KOH; **$HNi(PR_3)_3(CN)$**
$K_4[Ni(C≡CH)_4]$, оч. неустойчиво
$Li_3NiPh_3 \cdot 3\,Thf$

P_2Cl_4 (0°)

$Ni_2(CO)_6(P_2Cl_4)$, крист., желт., разл. 0
$(CO)_3Ni(Ph_2P—PPh_2)Ni(CO)_3$
$(PR_3)_2Ni(N_2)Ni(PR_3)_2$

$Ni_4(CO)_{12}(P_4O_6)$

$M_2[Ni_8(CO)_{16}C]$; $M_2[Ni_9(CO)_{17}C]$
$M_2[Ni_{10}(CO)_{16}(C_2)_2]$; $M_4[Ni_{16}(CO)_{23}(C_2)_2]$ [11]

M (ж. NH_3)

Li + H_3PO_4; M/Hg

Na + (ж. NH_3); M/Hg (Thf)

$H_2Ni(CO)_6$, · NH_3
$M_2[Ni_2(CO)_6]$

$H_2[Ni_3(CO)_8]$, крист., темно-красн.
$Li_2[Ni_3(CO)_8]$
$M_2[Ni_3(CO)_8]_2$, M = K, NH_4, анион − триг. антипризма из 2-х плоских тр-ков (кластеров), Ni — Ni 2.38 (в плоскости), 2.77 (между плоскостями) [4]

$H_2Ni_4(CO)_9$, крист., черно-фиол., $K_2 = 10^{-10}$
$M_2[Ni_4(CO)_9]$, M = Na, K, Mg/2, Cd/2, $[Ni(NH_3)_2]$/2, оч. чувствительны к окисл., в анионе − тетраэдр $[Ni_4]$, 6 CO-мост., вдоль ребер, у 3 ат. Ni по 1 CO-конц., а у IV − свободная пара эл.

$M_2Ni_5(CO)_{12}$; $M_2Ni_6(CO)_{12}$
$M_2Ni_9(CO)_{18}$
$M_nH_{4-n}Ni_{12}(CO)_{21}$, n = 2, 3 [10]

CO (p, t)

NiS↓, крист., черн., т. пл. 797, "желт. Ni-колчедан" ("миллерит"), α-, стр. тип NiAs, р. в к., ПР = 10^{-21} $\xrightarrow{(O_2)}$ β-, не р. в к., образ. колл. р-ры, ПР = 10^{-26}
Ni_3S_4, "полидимит"; **Ni_3S_2**, "хизлевудит"
$(Ni,Fe)_9S_8$, "пентландит", в стр. − тетраэдры $[MS_4]$ с общ. ребрами
NiS_2, "ваэсит", стр. тип FeS_2 ("пирита")

Ni_3N; Ni_3N_2, разл. 585°

NiAs, "красн. Ni-колчедан" ("никелин"), т. пл. 968, в стр. − ат. Ni − в узлах "двухэтажной" гексаг. ячейки, атомы As − в центрах триг. призм, по 3 в каждом "этаже", окт. $[NiAs_6]$ и $[AsNi_6]$
NiSb, "брейтгауптит"

Ni_3C, образ. при 900−2100°, пирофорен; $\xrightarrow{<350°}$ Ni + C

$Ni(CO)_2(C_5H_5)$; $\xrightarrow{130°(-CO)}$ **$Ni_3(CO)_2(C_5H_5)_3$**

Ni(CO)(CN)

CO

$[Ni(NO)(NO_2)]$↓, крист., гол., разл. 90, р. в $CHCl_3$
[Ni(NO)(—PPh₂)]₄
$[Ni(NO)Г]_4$, Г = Cl−I, крист., черно-зел., медл. гидрол., мол. − тетраэдр $[Ni_4]$, Г − в центрах граней
$[Ni(NO)(PR_3)I]_2$, диамагн.
$[NiГ(PPh_3)_2]_2$, Г = Cl−I
$[Ni(PR_3)_4][BPh_4]$, катион − тетраэдр
NiX · nAm, X = BH_4, BF_4, PF_6, Am = Dipy, Phen
$[Ni(\mu$-$PR_2)(CO)_2]_2$ [14]

$(NiCN)_n$↓, оранж.

H^+

Zn + NO

$K_3[Ni(NO)_2(S_2O_3)_2]$, крист., син., р. в H_2O

$K_6[Ni_2(C≡CH)_8]$, диамагн.

K

$K_3[Ni(CN)_4]$, крист., красн., гигр., парамагн. (1 неспаренный эл.), оч. реакц.; + H_2O + O_2 ⟶ $K_2[Ni(CN)_4]$ + KOH
$M_4[Ni_2(CN)_6]$, крист., красн., уст. в р-ре при pH > 7, диамагн., кластер, Ni — Ni 2.3 [2]
$K_4[Ni_2(CN)_6(CO)_2]$, крист., желт., уст. при pH > 7; + H^+ ⟶ $K_2[Ni(CN)_4]$ + + $Ni(CO)_4$ + H_2
$K_4[Ni_2(CN)_6(NO)_2]$, крист., оранж., диамагн.

K (ж. NH_3)

N_2O_4 (MeCN)

$Ni_{1-x}O$, крист., черно-зел., т. пл. 1990, ΔH = −239, р. в к., "бунзенит", искаж. стр. тип NaCl, Ni — O 2.10

↑ 250°

$Ni(OH)_2$↓, яблочно-зел., р. в к. и NH_4OH; не р. в конц. щ., ПР = 10^{-17}, стр. тип CdI_2, Ni — O 2.11

$Ni(ClO_4)_2$, в стр. − окт., Ni — O 2.04; · $n\,H_2O$, n = 4, 6, крист., сине-зел., т. пл. 149; · **6 NH_3** [23]
$Ni(ClO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$, зел., разл. 80
$Ni(IO_3)_2$↓, иглы, желт.; · **4 H_2O**; **$NiH_3IO_6 \cdot 6\,H_2O$** [23]
$NiSO_4$, крист., желт., разл. 640 [3]; · **7 H_2O**, "зел. купорос" ("моренозит");
· **6 H_2O**, крист., гол. или зел., "ретгерсит";
· **$M_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$** (соли Туттона) = $M_2[Ni(H_2O)_6](SO_4)_2$ [27]; **$NiS_2O_3 \cdot 6\,H_2O$** [7]
$NiSO_3 \cdot 6\,H_2O$↓; **$NiSeO_4 \cdot 6\,H_2O$**; **$NiSeO_3 \cdot 2\,H_2O$**, зел. или роз., "альфельдит"
$Ni(NO_3)_2$, крист., св.-зел., разл. вак. 220, нелетучи; · **6 H_2O**, т. пл. 57, разл. 105

↓ $t(-O_2)$

$Ni(NO_2)_2$, крист., св.-зел., разл. 220
$NiHPO_4 \cdot n\,H_2O$, n = 3, 3/2; **$Ni_3(HP_2O_7)_2 \cdot 10\,H_2O$; $Ni(H_3P_2O_7)_2 \cdot 2\,H_2O$** [25]
$Ni_3(PO_4)_2 \cdot 7\,H_2O$↓, крист., зел.; **$Ni_2P_2O_7 \cdot 6\,H_2O$↓**, зел.; **$Ni(H_2PO_2)_2 \cdot 6\,H_2O$**
$Ni_3(AsO_4)_2$↓, желт., аморфн., "ксантосит", · **8 H_2O**, "аннабергит"
$NiCO_3$↓, крист., желт. или зел., изостр. $CaCO_3$ $\xleftarrow{CO_2(p)}$ · **6 H_2O↓**, "хельерит"

↑ HCO_3^-

$3\,Ni(OH)_2 \cdot 2\,NiCO_3 \cdot 4\,H_2O$↓
$Ni(CH_3COO)_2$; · **4 H_2O**, крист., зел., в р-ре сильно гидрол., $K_2 = 10^{-3}$ [26]
$NiC_2O_4 \cdot 2\,H_2O$↓, $\xrightarrow{t}$ Ni + 2 CO_2; **$Ni(HCOO)_2 \cdot 2\,H_2O$**
$NiSiF_6 \cdot 6\,H_2O$, крист., зел., хор. р. в H_2O

Ni(OH)Cl, стр. тип CdI_2; **$NiГ_2 \cdot 3\,Ni(OH)_2$**, Г = Cl, Br

	т. пл.	т. возг.	ΔH	· $n\,H_2O$, n =
NiF_2↓, крист., желт.	1160	—	−657	**3, 4, 6**, зел.
$NiCl_2$, крист., желт.	1001	970	−305	**4, 6** (= *транс*-$[NiCl_2(H_2O)_4] \cdot 2\,H_2O$)
$NiBr_2$, крист., кор.	963	—	−211	**6** (= $[NiBr_2(H_2O)_4] \cdot 2\,H_2O$)
NiI_2, крист., черно-зел.	797	970	−96	**6**

Стр. NiF_2 типа рутила (TiO_2); $NiГ_2$ (Г = Cl−I) − типа $CdCl_2$ [16], в г. − NiF_2 − линейная мол.

$[NiГ_2(PR_3)_2]$, Г = Cl, Br, I; **$NiCl_2 \cdot 6\,H_2O \cdot Dipy_3$**, $\mu_{эфф}$ = 2.88
$NiI_2(PR_3)_3$, мол. − триг. бипир., Ni — I 2.66, Ni — P 2.17 [8]
$NiCl_2(NO)^0$, порошок., зел., разл. 150, парамагн., 2 неспаренных эл.
"$NiI_2 \cdot 3\,MeCN$" = $[Ni(MeCN)_6][NiI_4]$

$Ni(CN)_2$, крист., желт., $\xrightarrow{420°}$ Ni + N_2 + C (взр.), в стр. − плоские слои:

↑ 200°

· **4 H_2O↓**, крист., зел.

$Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$, клатратное соединение включения

NH_3 + C_6H_6

$Ni(OR)_2$, св.-зел. (R = Me), фиол. (Et−*i*-Pr), не р. в орг. р-рителях, нелетучи [28]

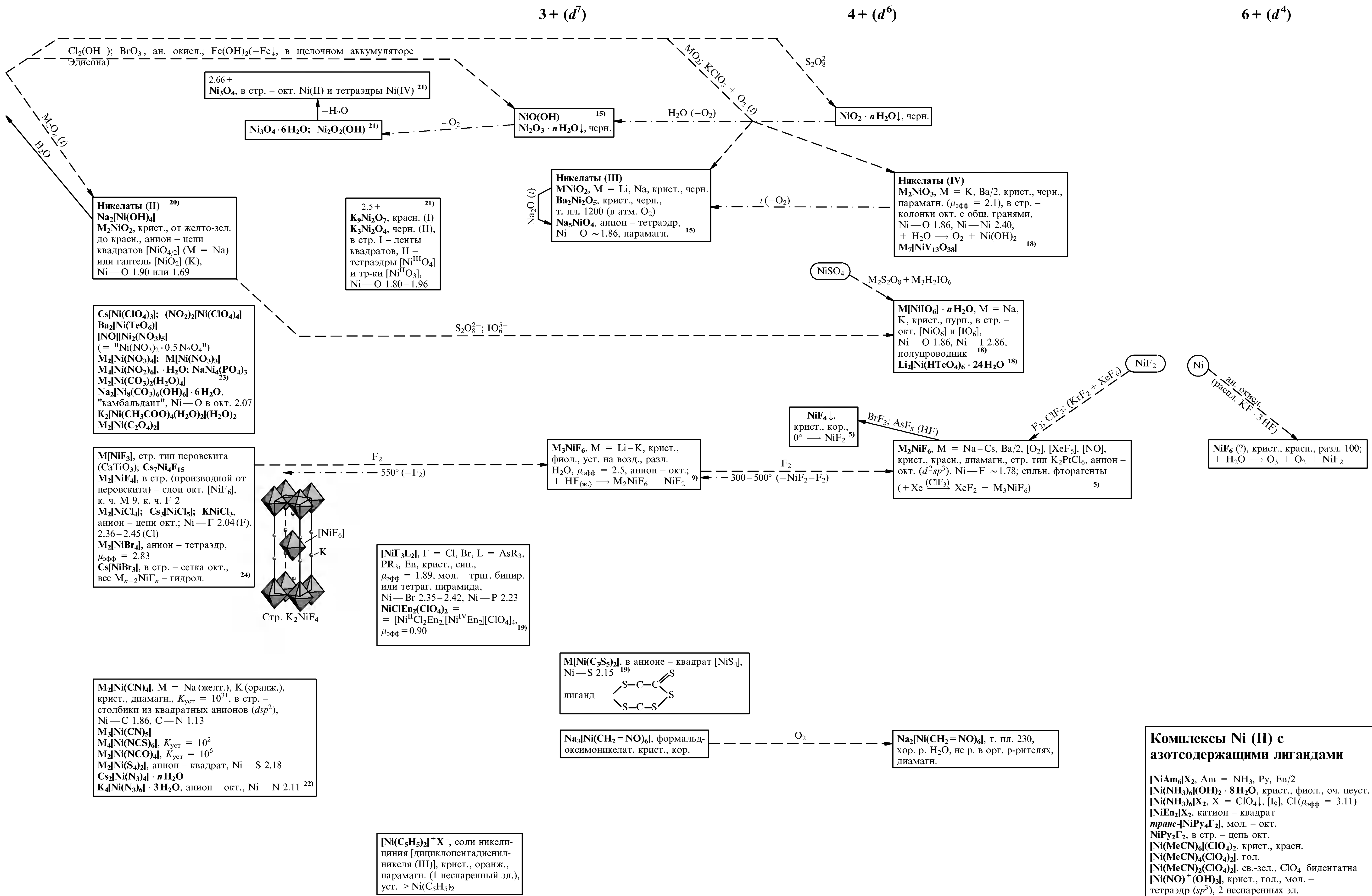
$Ni(NCS)_2 \cdot 0.5\,H_2O$, крист., желт.; **$Ni(NCO)_2 \cdot H_2O$** [17]

↓ KNH_2 (ж. NH_3)

$Ni(NH_2)_2$, красн., не р. в ж. NH_3; разл. 120; + H_2O ⟶ NH_3 + $Ni(OH)_2$

Ni[—ONC(CH₃)—C(CH₃)NOH]₂↓, диметилглиоксимат, крист., красн., осаждаются из аммиачных или слабокислых р-ров Ni^{2+} (р-ция Чугаева), в стр. − столбики из плоских мол.

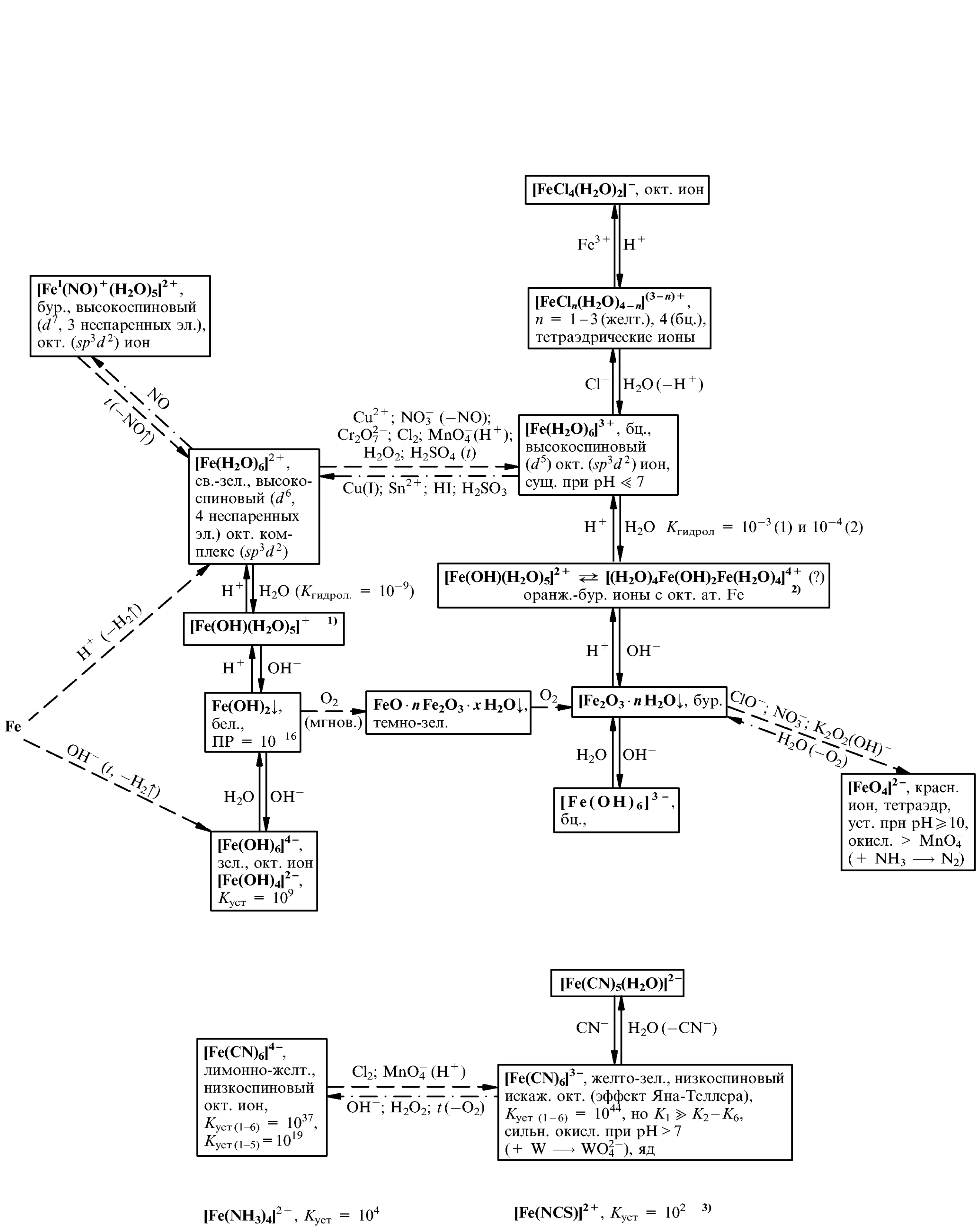
$Ni(C_5H_5)_2$, никелецен, крист., ярко-зел., разл. 173, уст. на возд., парамагн. (2 неспаренных эл.), стр. аналог ферроцена, Ni — C 2.11
$[Ni_2(C_5H_5)_3]^+BF_4^-$, катион − трехпалубный сэндвич [17]



3+ (d7)
4+ (d6)
6+ (d4)
Cl2(OH−); BrO3−, ан. окисл.; Fe(OH)2(−Fe↓, в щелочном аккумуляторе Эдисона)
M2On (t)
H2O
MO2; KClO3 + O2 (t)
S2O8 2−
2.66+ Ni3O4, в стр. – окт. Ni(II) и тетраэдры Ni(IV) 21)
−H2O
Ni3O4 · 6H2O; Ni2O2(OH) 21)
−O2
NiO(OH) 15) Ni2O3 · nH2O↓, черн.
H2O (−O2)
NiO2 · nH2O↓, черн.
Никелаты (II) 20) Na2[Ni(OH)4] M2NiO2, крист., от желто-зел. до красн., анион – цепи квадратов [NiO4/2] (M = Na) или гантель [NiO2] (K), Ni—O 1.90 или 1.69
2.5+ 21) K9Ni2O7, красн. (I) K3Ni2O4, черн. (II), в стр. I – ленты квадратов, II – тетраэдры [NiIIIO4] и тр-ки [NiIIO3], Ni—O 1.80–1.96
Na2O (t)
Никелаты (III) MNiO2, M = Li, Na, крист., черн. Ba2Ni2O5, крист., черн., т. пл. 1200 (в атм. O2) Na5NiO4, анион – тетраэдр, Ni—O ~1.86, парамагн. 15)
t (−O2)
Никелаты (IV) M2NiO3, M = K, Ba/2, крист., черн., парамагн. (μэфф = 2.1), в стр. – колонки окт. с общ. гранями, Ni—O 1.86, Ni—Ni 2.40; + H2O ⟶ O2 + Ni(OH)2 M7[NiV13O38] 18)
NiSO4
M2S2O8 + M3H2IO6
Cs[Ni(ClO4)3]; (NO2)2[Ni(ClO4)4] Ba2[Ni(TeO6)] [NO][Ni2(NO3)5] (= "Ni(NO3)2 · 0.5 N2O4") M2[Ni(NO3)4]; M[Ni(NO3)3] M4[Ni(NO2)6], · H2O; NaNi4(PO4)3 23) M2[Ni(CO3)2(H2O)4] Na2[Ni8(CO3)6(OH)6] · 6H2O, "камбальдаит", Ni—O в окт. 2.07 K2[Ni(CH3COO)4(H2O)2](H2O)2 M2[Ni(C2O4)2]
S2O8 2−; IO6 5−
M[NiIO6] · nH2O, M = Na, K, крист., пурп., в стр. – окт. [NiO6] и [IO6], Ni—O 1.86, Ni—I 2.86, полупроводник 18) Li2[Ni(HTeO4)6 · 24H2O 18)
NiF2
Ni
ан. окисл. (распл. KF · 3HF)
F2; ClF3; (KrF2 + XeF6)
NiF4↓, крист., кор., 0° ⟶ NiF2 5)
BrF3; AsF5 (HF)
NiF6 (?), крист., красн., разл. 100; + H2O ⟶ O3 + O2 + NiF2
M[NiF3], стр. тип перовскита (CaTiO3); Cs7Ni4F15 M2[NiF4], в стр. (производной от перовскита) – слои окт. [NiF6], к. ч. M 9, к. ч. F 2 M2[NiCl4]; Cs3[NiCl5]; KNiCl3, анион – цепи окт.; Ni—Г 2.04 (F), 2.36–2.45 (Cl) M2[NiBr4], анион – тетраэдр, μэфф = 2.83 Cs[NiBr3], в стр. – сетка окт., все Mn−2NiГn – гидрол. 24)
F2
550° (−F2)
M3NiF6, M = Li–K, крист., фиол., уст. на возд., разл. H2O, μэфф = 2.5, анион – окт.; + HF(ж.) ⟶ M2NiF6 + NiF2 9)
F2
300–500° (−NiF2−F2)
M2NiF6, M = Na–Cs, Ba/2, [O2], [XeF5], [NO], крист., красн., диамагн., стр. тип K2PtCl6, анион – окт. (d2sp3), Ni—F ~1.78; сильн. фторагенты (+Xe (ClF3)⟶ XeF2 + M3NiF6) 5)
[NiF6]
K
Стр. K2NiF4
[NiГ3L2], Г = Cl, Br, L = AsR3, PR3, En, крист., син., μэфф = 1.89, мол. – триг. бипир. или тетраг. пирамида, Ni—Br 2.35–2.42, Ni—P 2.23 NiClEn2(ClO4)2 = = [NiIICl2En2][NiIVEn2][ClO4]4, μэфф = 0.90 19)
M[Ni(C3S5)2], в анионе – квадрат [NiS4], Ni—S 2.15 19) лиганд
S–C–C S S S–C–S
M2[Ni(CN)4], M = Na (желт.), K (оранж.), крист., диамагн., Kуст = 10^31, в стр. – столбики из квадратных анионов (dsp2), Ni—C 1.86, C—N 1.13 M3[Ni(CN)5] M4[Ni(NCS)6], Kуст = 10^2 M2[Ni(NCO)4], Kуст = 10^6 M2[Ni(S4)2], анион – квадрат, Ni—S 2.18 Cs2[Ni(N3)4] · nH2O K4[Ni(N3)6] · 3H2O, анион – окт., Ni—N 2.11 22)
Na3[Ni(CH2=NO)6], формальдоксимоникелат, крист., кор.
O2
Na2[Ni(CH2=NO)6], т. пл. 230, хор. р. H2O, не р. в орг. р-рителях, диамагн.
[Ni(C5H5)2]+X−, соли никелициния [дициклопентадиенилникеля (III)], крист., оранж., парамагн. (1 неспаренный эл.), уст. > Ni(C5H5)2
Комплексы Ni (II) с азотсодержащими лигандами
[NiAm6]X2, Am = NH3, Py, En/2
[Ni(NH3)6](OH)2 · 8H2O, крист., фиол., оч. неуст.
[Ni(NH3)6]X2, X = ClO4↓, [I9], Cl (μэфф = 3.11)
[NiEn2]X2, катион – квадрат
транс-[NiPy4Г2], мол. – окт.
NiPy2Г2, в стр. – цепь окт.
[Ni(MeCN)6](ClO4)2, крист., красн.
[Ni(MeCN)4(ClO4)2], гол.
[Ni(MeCN)2(ClO4)2], св.-зел., ClO4− бидентатна
[Ni(NO)+(OH)3], крист., гол., мол. – тетраэдр (sp3), 2 неспаренных эл.

ИОНЫ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

0 1+ 2+ 3+ 6+ 0 2+ 3+ 4+



$[CoCl_2(H_2O)_4]$ $\overset{2H_2O}{\rightleftarrows}$ $[CoCl_2(H_2O)_2]$
окт. тетраэдр
син., мол. – неэлектролиты

Cl^- (t) H_2O

$[Co(H_2O)_6]^{2+}$, роз., высокоспиновый (d^7, 3 неспаренных эл.), окт. (sp^3d^2) ион

O_3; F_2; ан. окисл. (< 0°)
$H_2O(-O_2)$; $HCl(-Cl_2)$

$[Co(H_2O)_6]^{3+}$, син., диамагн. (d^6), окт. ион (d^2sp^3), сильн. окисл.

H^+ (t); HNO_3(разб.)
кат. восст.
Co

H^+ H_2O ($K_{гидрол}$ = 10^{-6})

$[Co(H_2O)_5(OH)]^+$, гол., окт. ион

H^+ OH^-

CN^-

$Co(OH)_2\downarrow$, роз., ПР = 10^{-16}

O_2 (медл.); H_2O_2;
OCl^- (OH^-)

$Co_2O_3 \cdot nH_2O\downarrow$, кор., р. в NH_4OH

H_2O OH^-

$[Co(OH)_4]^{2-}$, темно-гол., тетраэдрический ион

$[Co(CN)_5]^{3-}$, зел. ион, тетраг. пирамида, сильнейший восст.

$H_2O(-H_2)$

$[Co(CN)_6]^{3-}$, бц. ион, окт., оч. уст.

IO_6^{5-}

$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, ярко-зел., парамагн. (d^8, 2 неспаренных эл.), окт. ион (sp^3d^2)

$[Ni(H_2O)_n]^{3+}$ (?), роз. ион

$[NiIO_6]^-$, красн. ион

H^+ (t); HNO_3(разб.)
кат. восст.
Ni

H^+ OH^-

$HCl(-Cl_2)$; $H_2SO_4(-O_2)$

$[Ni(H_2O)_5(OH)]^+$

H_2O + HSO_4^-

H^+ H_2O ($K_{гидрол}$ = 10^{-10})

CN^-

$Ni(OH)_2\downarrow$, зел., ПР = 10^{-17}

ан. окисл.; BrO_3^-

$Ni_2O_3 \cdot nH_2O\downarrow$, черн., оч. сильн. окисл.

H_2O $(-O_2)$

$NiO_2 \cdot nH_2O\downarrow$, черн.

$S_2O_8^{2-}$

NH_3

$[Ni(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+}$, фиол., высокоспиновый ион

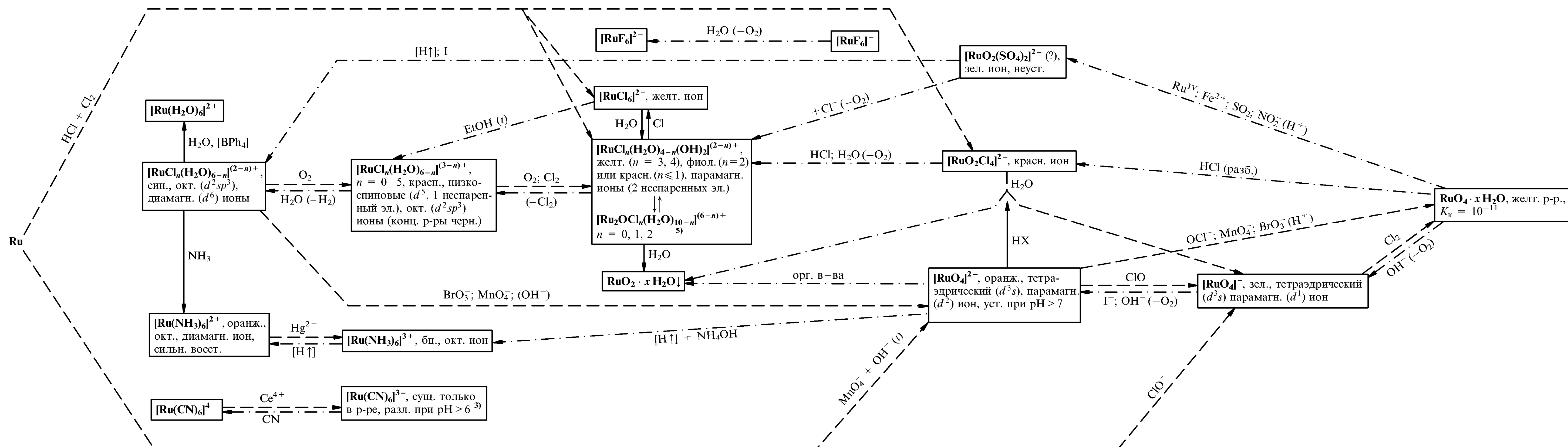
NH_3

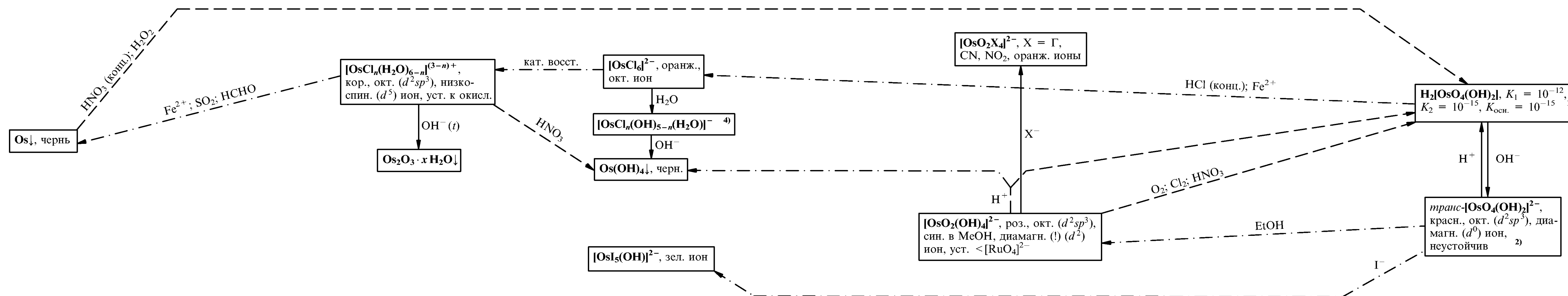
$Ni(NH_3)_6]^{2+}$, син., высокоспиновый (d^8, 2 неспаренных эл.) окт. (sp^3d^2) ион, $K_{уст}$ = 10^9

$[Ni(CN)_4]^{2-}$, желт., диамагн., квадратный (dsp^2) ион $\overset{CN^-}{\rightleftarrows}$ $[Ni(CN)_5(H_2O)]^{3-}$, красн., окт. (sp^3d^2), высокоспиновый. ион, сущ. только в р-ре

ИОНЫ РУТЕНИЯ И ОСМИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

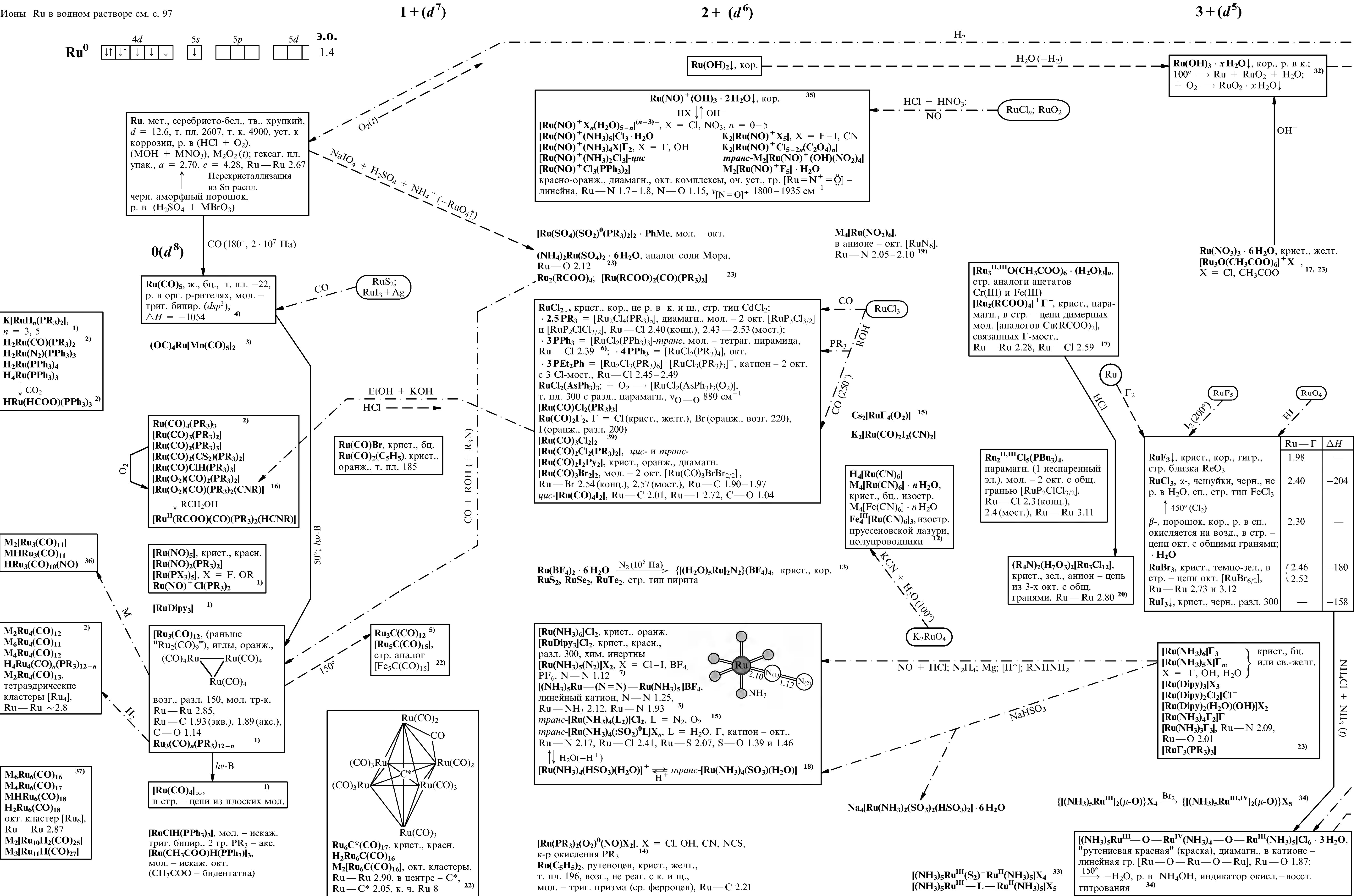
0 2+ 3+ 4+ 5+ 6+ 7+ 8+





РУТЕНИЙ

Ионы Ru в водном растворе см. с. 97



4 + (d^4) **5 + (d^3)** **6 + (d^2)** **7 + (d^1)** **8 + (d^0)**

$RuCl_3$; RuS_2 —O_2→

RuO_2, порошок, черн., нелетучий, не р. в к. и щ., $\xrightarrow{1300°}$ Ru + RuO_4
↓ 960° (вак.)
крист., син., d = 6.97, ΔH = −302, стр. тип рутила, Ru — O 1.94 – 1.98

$RuO_2 \cdot xH_2O$↓, черн., р. в к.

$-O_2$, взр. (108°, $h\nu$-B)

t ($-N_2-H_2O$) ← $(NH_4)_2RuO_4$

Ru —O_2 (700°); O_3 (20°); NO_2 (275°)→; ← H_2

RuO_4, крист., яд, с запахом O_3, уст. > 1000°, ΔH = −239, хор. р. в H_2O, CCl_4, взр. с орг. в-вами (хранят адсорбированным на Al_2O_3), диамагн., α-, желт., т. пл 25, т. возг 27, d = 3.29
35° (p) ↓↑ 40°
β-, кор., т. пл 27, возг., мол. – тетраэдр, Ru — O 1.71 [26)]

$RuO_4 \cdot NH_3$, разл. −20°
$RuO_4 \cdot 2Py$, уст. при 20°
$nRuO_4 \cdot PF_3$, n = 1, 2
$RuO_4 \cdot 2NO$

O_2 ← ; Na_2RuO_4 + Ru (K_2O) →

(3.75 – 3.97) +
$Na_{3-x}Ru_4O_9$, 0 ⩽ x ⩽ 0.9, "бронзы", крист., с гол. мет. блеском, в стр. – каркас окт. $[RuO_6]$, Ru — O 1.98, Ru — Ru 2.83
KRu_4O_8, крист., черн., разл. 1100, не р. в ц. в. [11)]

Рутенаты (IV)
M_2RuO_3, M = Li, Na, Ba/2, в стр. – цепи окт. $[RuO_{6/2}]$ с общ. гранями, Ru — O 1.99, Ru — Ru 2.55 (!)
Na_4RuO_4; $Na_2Ru_4O_9$
$Na_4Ru_3O_8$ [27)]

$Na_{14}Ru_7O_{24+x}$, крист., черн., в стр. – кластеры $[Ru_7O_{24}]^{13-}$ [27)]

Na_2O_2 (O_2, t) →

Рутенаты(V)
Na_3RuO_4, порошок, гол., р. в H_2O, изостр. Na_3NbO_4, анион – тетрамер из 4-х окт. с общ. ребрами; **$Na_4Ru_2O_7$; $Sr_4Ru_2O_9$**, в стр. – колонки окт. с общ. гранями, Ru — O 1.92 [8)]

Рутенаты (VI) [25)]
$M_2[RuO_3(OH)_2]$, M = K (раньше "$K_2RuO_4 \cdot H_2O$"), Cs, Ba/2, крист., зел. (красн. в тонких слоях, оранж. в р-ре), анион – триг. бипир., Ru = O 1.76 (экв.), Ru — OH 2.03 (акс.), или тетраэдр, Ru – O ~ 1.76

OCl^- →; ← 200°

Перрутенаты
$K[RuO_4]$
$Na[RuO_4] \cdot H_2O$, крист., черн. (р-ры зел.), сл. р. в H_2O; $\xrightarrow{200°}$ $O_2 + K_2RuO_4$, анион – тетраэдр, Ru – O 1.79

MOCl; $KMnO_4$ ↑; $-O_2$ (OH^-) ↓

H_2O ↑ HCl (+ Cl_2)

Ru: MNO_3; $KMnO_4$ + MOH (t) →; MOCl →

$K_2[Ru(C_2O_4)_3]$, крист., черн.

$K_4[Cl_5Ru—O—RuCl_5] \cdot H_2O$, крист., кор., диамагн., Ru — O 1.80, ∠RuORu 180
$Cs_4[Ru_2OBr_{10}]$

$Cs_2[Ru_2(SO_4)_4(H_2O)_2]$ [32)]
$M^{II}[Ru_2O(OCOCH_3)_6(H_2O)_3]$
$K_3[Ru(C_2O_4)_3] \cdot 4.5H_2O$
$H[Ru(C_2O_4)_2] \cdot 2.5H_2O$, крист., зел., анион – окт., Ru — O 2.02 [31)]

$RuO(SO_4)_2$, крист., кор., разл. 150; + H_2O ⟶ RuO_2 + …

***транс*-$M_6[RuO_2(HIO_6)_2]$**, анион – окт., Ru = O 1.73, Ru — O 2.01
$M_6[RuO_2(H_2TeO_6)_2]$ [30)]

HCl + Cl_2 (H_2O); $KClO_3$ + KCl (t); F_2 (300°); BrF_3 (20°); HCl + Cl_2 (H_2O); BrF_3 + SiO_2 (20°); F_2 ($\xrightarrow{700°}$ −196°); TbF_4 (t)

HCl (+ Cl_2)

$H_2[RuO_2Cl_4] \cdot 3H_2O$
$M_2[RuO_2Cl_4]$, M = Rb, Cs, крист., пурп.; + H_2O ⟶ RuO_4 + RuO_2

RuF_8 (?) [24)]

$RuOF_4$, крист., бц, т. пл. 115 [38)] ← KrF_2 (HF ж.)

$K_3[RuF_6]$
$M_4[RuCl_7]$
$M_2[RuCl_5]$
$M_3[RuCl_6]$, Ru — Cl 2.37
***цис*-$M_2[RuCl_4(H_2O)_2] \cdot H_2O$**, Ru — Cl 2.35 (*цис*-), 2.32 (*транс*-), Ru — H_2O 2.12
$M_2[RuCl_5(H_2O)]$, M = K – Cs, крист., темно-красн., Ru — Cl 2.34, Ru — H_2O 2.10
$M_2[RuBr_5(H_2O)]$; $M_3Ru_2Br_9$ [28)]

I_2 ($-IF_5$)

RuF_4, крист., желт., гигр.; + SiO_2 $\xrightarrow{>280°}$ SiF_4
"$Ru(OH)Cl_3$", крист., красно-кор. (содержат $RuCl_3$ и $[Ru_n^{III,IV}(OH)_m(H_2O)_xCl_y]$)
↑ H_2O
$RuCl_4 \cdot 5H_2O$, крист., красн., гигр., разл. 100

$M_2[RuF_6]$, крист., желт. или роз. (M = Ba/2, син.), низкоспиновый анион
$M_2[RuCl_6]$, крист., красно-кор., р-ры желт., низкоспиновый анион
$[R_4N]_3[RuCl_7]$, к. ч. Ru 7
$M_2[RuBr_6]$, крист., черн.

RuF_5, крист., зелен., гигр. > P_2O_5, т. пл. 86, т. к. 227 (возг.), ΔH = −891, р. в BrF_3, в г. – цикл тример, в стр. – тетрамер

[21)]

← 120°

$K[RuF_6]$, крист., гол. или роз.
↑ KF(t)
$[BrF_2]^+[RuF_6]^-$, окт. (d^2sp^3), парамагн. (d^3) анион
$M[RuF_6]$, M = $[O_2]$, $[H_3O]$, $[KrF]$, $[ClF_2]$, Ru — F ~1.84
$[KrF][Ru_2F_{11}]$ [9)]

← t ($-Kr$)

RuF_6, крист., красно-кор., т. пл. 54; $\xrightarrow{h\nu\text{-B}}$ RuF_5 + F_2; + H_2O ⟶ RuO_4 + + RuO_2 + O_2 + … [38)]

M_2RuF_8 (?), крист., бц.

$[Ph_4As][RuNCl_4]$, анион – тетраг. пирамида, Ru≡N 1.57, Ru — Cl 2.31, ∠NRuCl 104.6, ∠ClRuCl 86.4 и 150.8
$Cs_2[NRu\Gamma_5]$, Γ = Cl, Br [15)]

$[Ru(C_5H_5)_2I]I_3$ [10)]

KCl + F_2 (300°) ← $RuCl_3$

EtOH

$K_3[Ru_2NCl_8(H_2O)_2]$, анион – 2 окт. *транс*-$[RuCl_4(H_2O)N_{1/2}]$, Ru — N 1.72, Ru — Cl 2.36, Ru — H_2O 2.18

$(R_4N)_3[Ru(—NCS)_6]$
$K_3[Ru(NCS)_n(—SCN)_{6-n}]$
n = 1 – 4 [29)]

NH_3

O_2; Fe^{3+} (H^+); ан. окисл.

$[(NH_3)_5Ru^{IV}—O—Ru^{III}(NH_3)_4—O—Ru^{IV}(NH_3)_5]X_7$, X = NO_3, SO_4/2, крист., кор., парамагн. (1 неспаренный эл.), в катионе – линейная гр. $[Ru_3O_2]$
$\{[(Dipy)_2(OH)Ru^{III,IV}]_2O\}X_3$ [34)]

ан. окисл. →

$[(Dipy)_2(O)Ru^{IV}—O—Ru^V(O)(Dipy)_2]X_3$ [34)]

ОСМИЙ

Ионы Os в водном растворе см. с. 97

Os^0 5d ↑↓ ↓ ↓ ↓ ↓; 6s ↑↓; 6p; 6d; э.о. 1.5

0 (d^8)

Os, мет., бел.-гол., тв., хрупкий, самый тяжелый, d = 22.6, т. пл. 3027, т. к. ~5000, окисляется на возд., р. в HNO_3, гексаг. пл. упак., a = 2.73, c = 4.32, Os—Os 2.70

Os —O_2 (20°)→ OsO; OsO$_2$ —H_2→ Os

$Os(CO)_5$, ж., бц., т. пл. −15, мол. – триг. бипир. ΔH = −1033 [5)]

OsO_4 —CO (p, t)→ $Os(CO)_5$

$H_2Os(CO)_4$, крист., бц., т. пл. 149
$Na_2Os(CO)_4$, уст. на возд. [1)]
$H_2Os(CO)(PR_3)_3$

$H_2Os_2(CO)_8$, масло, бц. [1)]

$[Os(CO)_3(PPh_3)_2]$, триг. бипир.
$Os(CO)_2(PR_3)_3$
O_2 ↓
$Os(CO)_2(PR_3)_2(O_2)$ [5)]
***цис*-$[Os(PR_3)_3H(CO)Г]$**, крист., бц., мол. – окт., Os—P 2.34 и 2.56 (*транс*- к H)

$Os(CO)_5$ —$h\nu$-УФ (−40°)→ $Os_2(CO)_9$, $Os_3(CO)_{12}$

$Os(PF_3)_5$, крист., бц.
$[Os(NH_3)_6]$, крист., кор., разл. 25
$[Os(NH_3)_5(C_6H_6)]$
$[OsDipy_3]$ [5)]

$[Os(NH_3)_6]Br$ —K→ $[Os(NH_3)_6]$; $[Os_2(CO)_8Г_2]$ —K→ $Os(CO)_5$ …

$H_2Os_3(CO)_{10}$ · L, L = CO, PR_3
$H_2Os_3(CO)_{12}$
$M_2Os_3(CO)_{11}$, оранж.
$HOs_3(CO)_{11}(NO)$, кластер – тр-к, Os—Os ~2.86 [2)]

$Os_3(CO)_{12}$ —K; H_2→ $H_2Os_3(CO)_{10}$ · L

$Os_2(CO)_9$, крист., оранж., т. пл. 64, разл. 20, в мол. – тр-к $[Os_2(CO)]$

$H_4Os_4(CO)_{12}$
$M_2H_2Os_4(CO)_{12}$
$MHOs_4(CO)_{13}$, анион – тетраэдрический кластер, Os—Os 2.73–2.95 [2,18)]

$Os_3(CO)_{12}$ —H_2→ $H_4Os_4(CO)_{12}$

$Os_3(CO)_{12}$ (раньше "$Os_2(CO)_9$"), крист., желт., т. пл 224, возг.130, мол. – кластер $[Os_3]$, Os—Os 2.88, Os—C 1.95, C—O 1.14
$Os_3(CO)_{11}$ Py

$Os_3(CO)_{12}$ —200°→ $Os_5(CO)_n$

$Os_5(CO)_n$, крист., роз., n = 16–19

$Os_6(CO)_{18}$ —CO (t, p)→ $Os_5(CO)_n$

$H_2Os_5(CO)_{15}$
$M_2[Os_5(CO)_{15}]$, кластер – триг. бипир., Os—Os 2.71–2.87 [30)]

$Os_6(CO)_{18}$ —KOH + MeOH→ $M_2[Os_5(CO)_{15}]$

$Os_6(CO)_{18}$, крист., кор., мол. – двухшапочный тетраэдр $[Os_6]$
$Os_6(CO)_{20}$ [4)]
$Os_6(CO)_{12}(\eta^6$-$C_6H_6)_2$

$H_2Os_6(CO)_{18}$
$M_2[Os_6(CO)_{18}]$ [30)] окт. кластер

$M_2Os_7(CO)_{20}$
$M_2Os_8(CO)_{22}$ [31)]

$Os_7(CO)_{21}$ —RCN→ $M_2Os_7(CO)_{20}$

$Os_7(CO)_{21}$, крист., оранж., $[Os_7]$ – одношапочный окт., Os—Os ~2.83, все CO конц. [3)]

$Os_8(CO)_{23}$, оранж. [3)]

OsI (?), крист., серые

$[Os(NH_3)_6]Br$, крист., желт.

$[Os_2(CO)_8Г_2]$, Г = Br (крист., желт., возг. 100), I (крист., оранж.)
$Os_2(CO)_6(\mu$-$I)_2$, крист., оранж. [16)]

$Os_3(CO)_{12}Г_2$, Г = Br, I, кластер – тр-к, Os—Os ~2.90 [16)]

$Os_5(CO)_{15}C_4$, крист., красн. [3)]
$[Os_5(CO)_{15}C]$, стр. аналог $[Fe_5(CO)_{15}C]$ [16)]

$M_2[Os_5(CO)_{14}C]$
$M_2[Os_{10}C(CO)_{24}]$, анион – четырехшапочный окт., Os—Os 2.79–2.88 [32)]
$Os_6(\mu_3$-$O)(CO)_{19}$ [4)]

$[Os(CO)_2(C_5H_5)]_2$, крист., желт., т. пл. 197

1 + (d^7)

2 + (d^6)

OsO, порошок, черн., р. в к.

OsO —O_2; NO (в недостатке)→ OsO_2

$OsSO_3$↓, крист., черн.

***цис*-$[Os(NO)^+(NH_3)_2Br_2(OH)]$** [29)]

$[Os(RCOO)_2(CO)(PR_3)_2]$ [17)]

OsFBr —20°→ **OsF_2 + $OsBr_2$** [8)]
$OsCl_2$↓, крист., кор., нелетучи, р. в сп., эф., стр. тип $CdCl_2$
$OsBr_2$
OsI_2 (?), крист., черн.

F_2 ($CFCl_3$, −78°) → OsFBr

OsO_4 —HГ + EtOH→ $OsГ_2$

OsO_4 —CO + HГ→ $Os(CO)_nГ_2$

$Os(CO)_nГ_2$, Г = Cl–I, n = 2, 3, 4 [34)]
$Os(CO)_2(C_5H_5)Br$, крист., желт., т. пл. 121
$[OsГ_2Py_4]$-*транс*, Г = F–I [34)]
$[OsDipy_3]Cl_2 \cdot nH_2O$, крист., зел., оч. уст.

Нитрогенильные комплексы
$[Os(NH_3)_5(N_2)]Г_2$, крист., желт., диамагн., гидрол. медл., уст. к окисл., гр. $[Os—N\equiv N]$ линейна
↓ HNO_2 [12)]
***цис*-$[Os(NH_3)_4(N_2)_2]Г_2$**
$[Os(NH_3)_4(N_2)Г]Г$
$[Os(PR_3)_3(N_2)Г_2]$, крист., бц.

OsS_2↓, **$OsSe_2$**, **$OsTe_2$**, крист., черн., стр. тип пирита

M_2OsO_4 —H_2S→ OsS_2

$Os(C_5H_5)_2$, осмоцен, изостр. $Ru(C_5H_5)_2$, Os—C 2.22

$M_4[Os(SO_3)_3]$

$M_2[Os(NO)^+(OH)(NO_2)_4]$ (раньше "$M_2[Os(NO_2)_5]$"), крист., желт.
$K_2[Os(NO)^+F_5] \cdot H_2O$
$(NO)_2[Os(NO)^+Cl_5]$
$(PR_4)[Os(NO)^+Cl_4]$, гр. [Os(NO)] – линейна, Os—N 1.68, Os—Г 1.95 (F), 2.35 (Cl) [29)]

$M_4[Г_5Os—O—OsГ_5]$ —KNO_2 (изб.)→ $M_2[Os(NO)^+(OH)(NO_2)_4]$

$M_2[OsГ_4(CO)_2]$ [11)]
$M[OsCl_3(CO)_3]$

$H_4[Os(CN)_6]$, крист., бц., р. в H_2O и сп.
$K_4[Os(CN)_6] \cdot 3H_2O$, крист., бц., диамагн., изостр. $K_4[Fe(CN)_6]$
$Fe_4^{III}[Os(CN)_6]_3$, полупроводник, изостр. $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ [11)]

M_2OsO_4 —KCN→ $K_4[Os(CN)_6]$

3 + (d^5)

$Os_2O_3 \cdot xH_2O$↓

Os (изб.) —$S_2O_6F_2$→ $Os(SO_3F)_3$

$Os(SO_3F)_3$, крист., зел., α-, β-, т. пл. 30 и 140
$[OsCl(CH_3COO)_2]_2$ [28)]

Os (изб.) —Cl_2 (< 500°)→ $OsCl_3$

$OsCl_3$ —560° (−$OsCl_4$↑)→ $OsCl_2$

$OsCl_3$ —CO (220°)→ $Os(CO)_nГ_2$

$OsCl_3$, крист., кор., гигр., возг. 350, р. в H_2O, сп.; · **$3H_2O$**, крист., темно-зел.
mer-$[OsCl_3Py_3]$, Os—N 2.09, Os—Cl 2.36 [28)]
OsI_3 —325°→ Os + I_2

$Os(CO)_2Br_3$, крист., желт.

$[OsDipy_3]Cl_3$
$[Os(NH_3)_6]Г_3$, крист., бц.
$[Os(NH_3)_5Br]Br_2$, крист., роз.
$[Os(NH_3)_3(PR_3)_2Cl_3]$

$[Os(PR_3)Г_3]$

M$[Os(NO)^+F_5]$ [33)]

$(NH_4)_2[OsCl_5] \cdot 1.5H_2O$
$K_3[OsCl_6] \cdot 3H_2O$, крист., красн.
$M_3[OsBr_6]$; $Cs_3Os_2Br_9$
$M_2[Os_2Br_8]$, в анионе – Os≡Os
$M_2[Os_4I_{14}]$, анион – 2 гр. $[Os_2I_8]$ с общ. ребром [28)]

$K_2[Os(CO)Cl_5] \cdot H_2O$ [11)]

K$[OsNCl_5]$ —$SnCl_2$→ $M_2[Os(NH_3)Cl_5]$

4 + (d^4)

OsO_2, крист., черно-кор. —> 500°→ Os + OsO_4; ΔH = −260, пирофорны (⟶ OsO_4), р. в к., стр. тип рутила, Os—O 1.96 (2 связи), 2.01 (4 связи)

↑ −H_2O (N_2)

$Os(OH)_4$↓, черн.

Осматы (IV), $M^{II}[Os(OH)_6]$, $M^{II}OsO_3$, M = Ca–Ba, Pb, Cd, стр. тип. перовскита, —t (N_2)→ MO + Os + O_2 [6)]

Os_2OCl_6
Os_2OBr_3 (ранее "$OsBr_3$") [27)]

$K_8[Os_2O_2(SO_4)_6]$, диамагн., Os—Os 2.45 [33)]
$M_8[Os(SO_3)_6]$, крист., бц.
$M_6[Os(SO_3)_5(H_2O)]$, крист., бц.
$M_6[Os(SO_3)_4X_2]$, X = Cl (желт.), OH (фиол.)

$M_4[Г_5Os—O—OsГ_5] \cdot H_2O$, Г = Cl, Br (ср. Ru) [33)]

$(NH_4)_2[Os(OH)Cl_5]$, крист., кор.

OsF_6 —$W(CO)_6$→ OsF_4; OsF_6 —PF_3 (ж. HF)→ $OsF_4 \cdot 2PF_3$

OsF_4, крист., желт., т. пл 230, возг.; · **$2PF_3$**
$OsCl_4$, иглы, кор., возг. 650, ΔH = −255, р. в к.-окисл.; —t→ $OsCl_3$
$OsBr_4$↓, крист., черн., в стр. – цепи окт., Os—Br 2.39–2.57; —t→ $OsBr_{4-n}$ [27)]

Br_2 (330°) → $OsBr_4$

$M_2[OsF_6]$, M = H, NH_4, Na—Cs, Ba/2, крист., бц., не гидрол.
$M_2[OsCl_6]$, M = H, Na (· 2 H_2O), K↓, NH_4↓, крист., оранж. или кор. (р-ры – оранж. или зел.), низкоспиновые комплексы, стр. тип $K_2[PtCl_6]$, Os—Cl 2.36
$(R_4N)_2[Os_2Cl_{10}]$, анион – 2 окт. с общ. ребром, Os—Cl 2.31 и 2.41 [24)]
$M_2[OsBr_6]$, M = H, K, крист., кор. (р-ры пурп.), Os—Br 2.51
$M_2[OsI_6]$, крист., черн.
$H_2[OsI_6] \cdot 2H_2O$; t

OsO_4 —HCl + MCl + $[N_2H_6]Cl_2$→ $M_2[OsCl_6]$

$[R_4As]_2[OsCl_5(NCS)]$
$[R_4As]_2[OsCl_5(SCN)]$, ∠OsNC 166, ∠OsSC 110, Os—N 2.42, Os—S 2.37, Os—Cl 2.32–2.35
$[R_4As]_2[OsCl_2(NCS)_2(SCN)_2]$
$[R_4As]_2[OsICl_3(NCS)_2]$ [35)]

5 + (d^3) | 6 + (d^2) | 7 + (d^1) | 8 + (d^0)

Os; орг. в-ва; H_2 (20°)

O_2 (t)

EtOH

$Os_2O_5 \cdot nH_2O\downarrow$ [14]

OsO_3Py_2, крист., зел.
$OsO_3(NR_3)$

O_2

$Ca_2Os_2O_7$, порошок, кор., изостр. $Ca_2Nb_2O_7$, не р. в к., проводник [19]

(Os; OsS_2) —HNO_3→

OsO_4, крист., летучие, яд, $\Delta H = -389$, р. в H_2O, сп., эф., CCl_4, не реаг. с HNO_3, диамагн.; к-р окисл., α-, бц., т. пл. 39.5, β-, желт., т. пл. 41, т. к. 130; мол. – тетраэдр, Os=O 1.68–1.71; · NH_3; · Py [10]

KOH + EtOH; KNO_2

O_2(20°); Cl_2; HNO_3; K_2CrO_4

$H_2O + NH_3$

$[R_4As]I$

$H_2[OsO_4(OH)_2]$, $K_1 = 10^{-12}$, $K_2 = 10^{-15}$, $K_{осн} = 10^{-15}$, нейтральный р-р [14]

MOH (конц.)

Осматы (VI) [14]
транс-$M_2[OsO_2(OH)_4]$ = "$M_2OsO_4 \cdot 2H_2O$", M = K–Cs, крист., фиол., диамагн. (!), анион – окт., осмильная гр. O=Os=O линейна, Os—O 1.77, Os—OH 2.03
$M_2^{II}[OsO_3(OH)_2]_2$, M^{II} = Ca–Ba, анион – 2 окт. с общ. ребром; $\xrightarrow{t}$ $M^{II}OsO_4$

KNO_2 ($-KNO_3$)

MX + HГ(–$Г_2$); $H_2C_2O_4$; MCN

Осматы (VII) [23]
$M_5[OsO_6]$, M = Li, Na;
+ $H_2O \longrightarrow$ Os(VI) + OsO_4;
изостр. M_5ReO_6, Os—O ~1.89, $\mu_{эфф}$ = 1.14
$[R_4As][OsO_4]$, анион – искаж. тетраэдр, $\mu_{эфф}$ = 1.37

Os —$M_2 + O_2$ (150° → 800°)→

Пероосматы [14]
$M_2[OsO_4(OH)_2]$-*цис*, M = Li–Cs, Ba/2 (· $3H_2O$), крист., красн., анион – окт., Os=O ~1.78, Os—OH 2.13
$M[OsO_4(OH)]$
$M[Os_2O_8(\mu\text{-}OH)]$, анион – 2 триг. бипир. с общ. вершиной
$BaOsO_5$

$KClO_3 + K_2CO_3$; O_2 + MOH; M_2O_2

H_2O / HГ

H_2O

$M_4[OsO_4F_2]$, крист., красн. или кор.

$M_4[(OsO_2X_2)_2O_2] \cdot nH_2O$ = "$M_4Os_2O_6X_4$", X = Cl, NO_2, анион – димер с 2 О-мост., Os—O 1.79 (конц. и мост.), ∠OOsO 78, ∠OsOOs 102, Os—Os 3.06 [13]

BrF_3

KrF_2 (HF ж.)

OsO_3F_2, крист., оранж., летучие, т. пл. 172, к.ч. Os 5

MBr (BrF_3)

$M_2[OsO_4F_2]$, · H_2O; M = Rb, Cs
$M[OsO_3F_3]$, M = K–Cs, Ag, оранж., анион – окт.
$M[OsO_4Cl] \cdot CH_2Cl_2$, крист., оранж., анион – триг. бипир., Os=O 1.72, Os—Cl 2.76
$M[OsO_4(N_3)]$, фиолет. [21]

Os

$O_2 + Cl_2$ (400°)

$[OsO_2(NH_3)_4]X_2$, крист., желт.

F_2 (300°)

$O_2 + Cl_2$(700°)

$(OsCl_4)_2O$

$M_2[OsO_2X_4]$, X = Г, CN, NO_2, C_2O_4/2, крист., оранж. или красн., Os—O в гр. [O=Os=O] 1.75, Os—Cl 2.38

OsO_2F_3, крист., желто-зел. [15]

цис-OsO_2F_4 (раньше "$OsOF_6$"), мол. – окт., Os=O 1.67, Os—F 1.84–1.88, ∠OOsO 103, ∠FOsF 77 (экв.), 172 (акс.) [34]

$OsOF_4$
$OsOCl_4$, иглы, кор., т. пл. 32, р. в эф.; в г. – тетраг. пирамида $OsOГ_4$, Os=O ~1.64 Os—Г 1.83 (F), 2.26 (Cl), ∠OOsF 109, ∠FOsF 90
$OsO(OTeF_5)_4$ [26]

H_2O (ж. HF)

Os —$F_2 + O_2$ (разряд)→

OsO_2 —F_2→

$OsOF_5$, крист., зел., гигр., т. пл. 60, т. к. 100; + $H_2O \longrightarrow OsO_2 + OsO_4$ + HF; парамагн. ($\mu_{эфф.}$ = 1.50), изостр. UF_6, мол. – искаж. окт., Os—F 1.76 (акс.), 1.80 (экв.), Os—O 1.74

SbF_5 (HF)

$[(OsO_2F_3)_2F]^+[Sb_2F_{11}]^-$, крист., оранж., катион – 2 окт. (*цис*-) с общ. вершиной F. [34]

hv-B; $W(CO)_6$; I_2 (IF_5)

BCl_3 (–196→20°)

OsF_5 (раньше "OsF_6"), крист., серо-гол., т. пл. 70, т. к. 226 (распл. – зел.); $\xrightarrow{t}$ гол.; г. – бц.); $\xrightarrow{180°}$ $OsF_4 + OsF_6\uparrow$; + H_2O + + MOH $\longrightarrow O_2 + M_2OsF_6$; изостр. $(RuF_5)_4$, Os—F 1.72–2.14
$OsCl_5$, крист., черн., d = 4.08; $\xrightarrow{160°}$ Os + $OsCl_4$ + ...; стр. тип UCl_5, мол – 2 окт. с общим ребром, Os—Cl 2.24 и 2.42, Os—Os 3.63, $\mu_{эфф}$ = 3.39 [25]

$M[OsF_6]$, M = Na–Cs, $[SF_3]$, Ag, окт. (d^2sp^3), парамагн. (d^3) анион, Os—F 1.82
$[Ru_4N][OsCl_6]$, анион – окт., Os—Cl 2.30 [24]

OsF_6 (раньше "OsF_8"), крист., желт., т. пл. 33, т. к. 47; + $H_2O \longrightarrow OsF_6^{2-} + OsO_4$ + HF, парамагн., окт. мол., Os—F 1.83

> –100° (–F_2)

OsF_7, крист., св. желт., разл. –100, мол. – пентаг. бипир.
OsF_5(=NCl), крист., бц., т. пл. 170, летуч < Re-аналога [22]

$H[NOsO_3]$, осмиамовая к., анион – тетраэдр, O и N распределены статистически Os—O(N) 1.75

MOH

$M[Os(NO)^-F_5]$ [24]

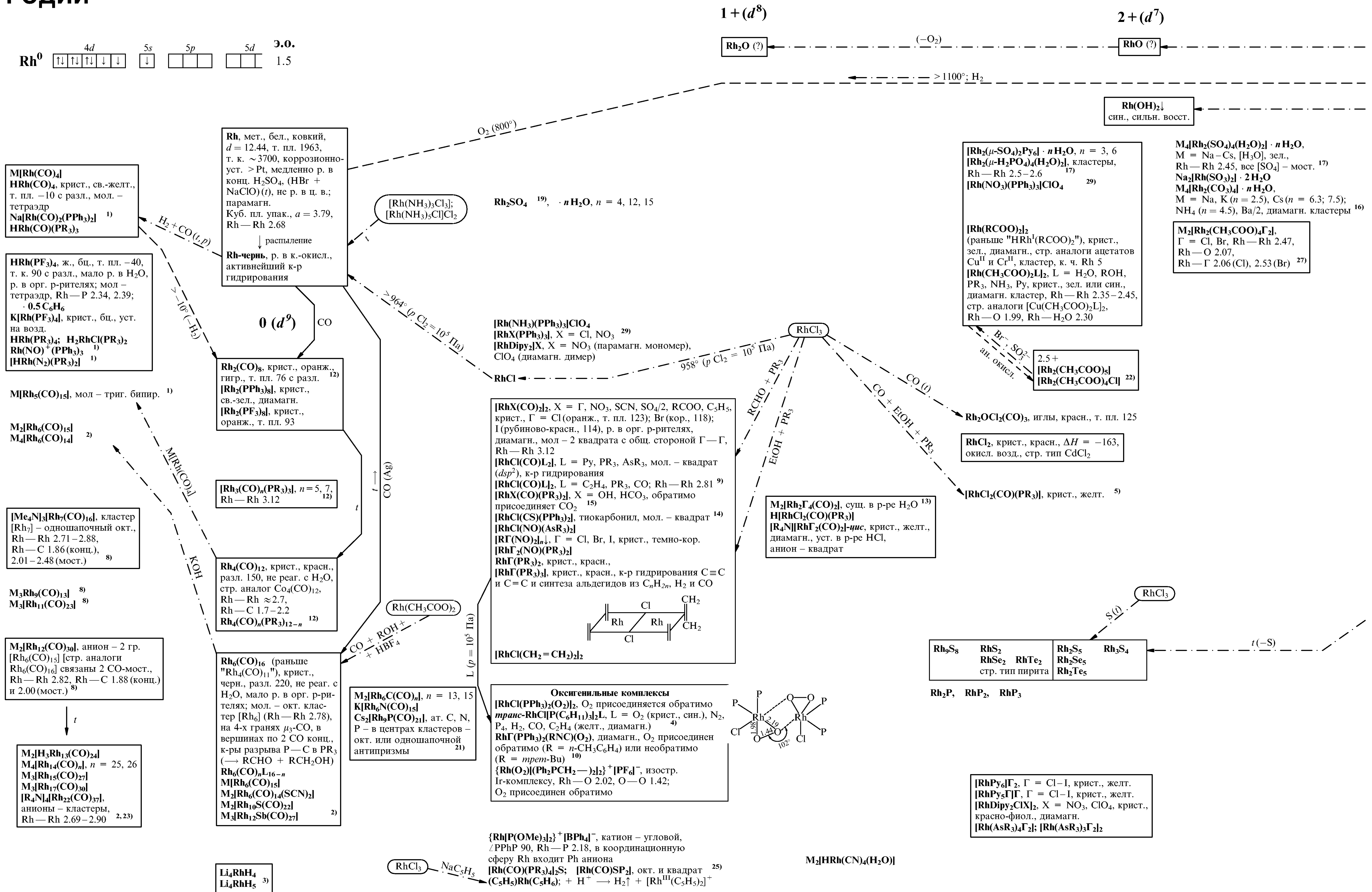
$[OsNBr_3Dipy]$ [9]

$M_2[NOsГ_5]$, M = K–Cs, Г = Cl–I, крист., красн., диамагн., окт. анион, Os≡N 1.75, Os—Cl 2.60 (*транс*-), 2.36 (*цис*-)
$M[NOsГ_4]$, крист., красн., анион – тетраг. пирамида, Os—Г 2.31 (Cl), 2.46 (Br), Os≡N 1.60, ∠ГOsN 105 [7]
$M[NOsГ_4(H_2O)] \cdot H_2O$-*транс*, Г = Cl, Br, Os—N 1.74; Os—Cl 2.34; Os—H_2O 2.50

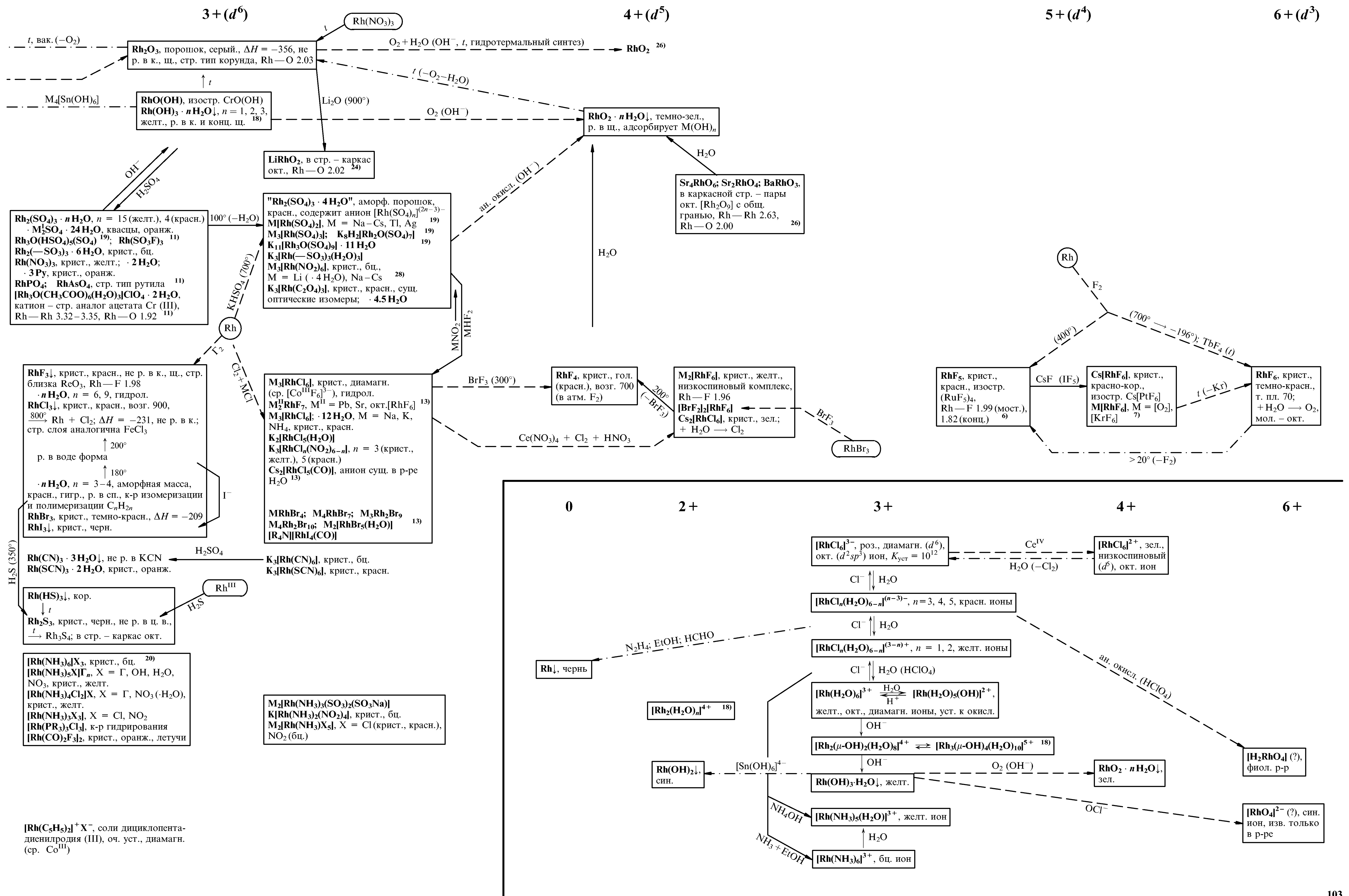
HГ (–$Г_2$ –H_2O)

Осмиаматы (VIII) (нитридоосматы)
$M[NOsO_3]$, крист., желто-оранж., анион – тетраэдр, Os—O(N) 1.72 [20]

РОДИЙ

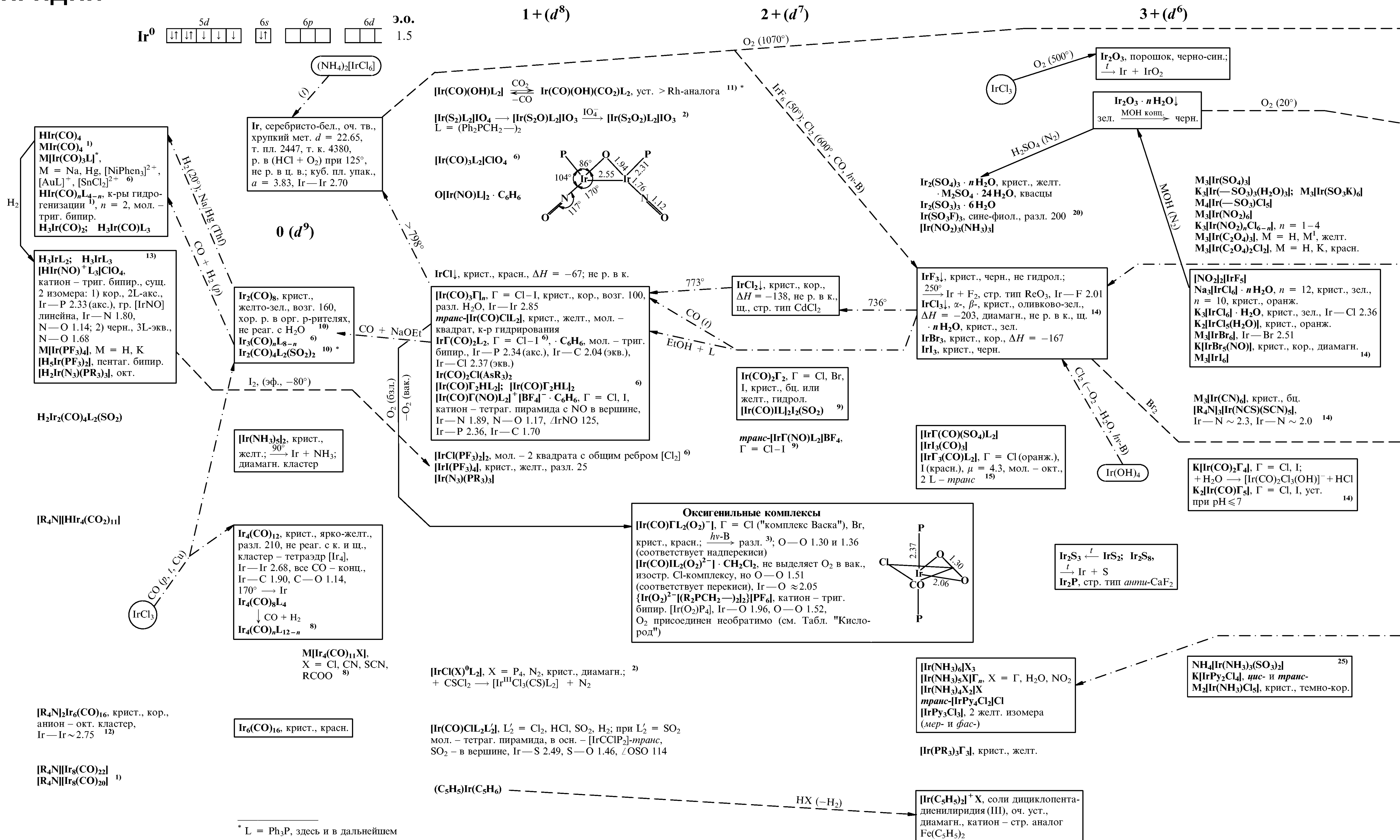


Rh^0 4d 5s 5p 5d э.о. 1.5
$1+(d^8)$
$2+(d^7)$
$0\ (d^9)$
Rh_2O (?)
(−O_2)
RhO (?)
> 1100°; H_2
O_2 (800°)
Rh(OH)$_2$↓ син., сильн. восст.
Rh, мет., бел., ковкий, $d = 12.44$, т. пл. 1963, т. к. ∼3700, коррозионно-уст. > Pt, медленно р. в конц. H_2SO_4, (HBr + NaClO) (t), не р. в ц. в.; парамагн. Куб. пл. упак., $a = 3.79$, Rh—Rh 2.68
↓ распыление
Rh-чернь, р. в к.-окисл., активнейший к-р гидрирования
$[Rh(NH_3)_3Cl_3]$; $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$
t
Rh_2SO_4 [19], $\cdot\, nH_2O$, $n = 4, 12, 15$
M[Rh(CO)$_4$]
HRh(CO)$_4$, крист., св.-желт., т. пл. −10 с разл., мол. – тетраэдр
Na[Rh(CO)$_2$(PPh$_3$)$_2$] [1]
HRh(CO)(PR$_3$)$_3$
H_2 + CO (t, p)
HRh(PF$_3$)$_4$, ж., бц., т. пл. −40, т. к. 90 с разл., мало р. в H_2O, р. в орг. р-рителях; мол – тетраэдр, Rh—P 2.34, 2.39; $\cdot\, 0.5\,C_6H_6$
K[Rh(PF$_3$)$_4$], крист., бц., уст. на возд.
HRh(PR$_3$)$_4$; H_2RhCl(PR$_3$)$_2$
Rh(NO)$^+$(PPh$_3$)$_3$ [1]
[HRh(N$_2$)(PR$_3$)$_2$] [1]
> −10° (−H_2)
CO
$Rh_2(CO)_8$, крист., оранж., гигр., т. пл. 76 с разл. [12]
[Rh$_2$(PPh$_3$)$_8$], крист., св.-зел., диамагн.
[Rh$_2$(PF$_3$)$_8$], крист., оранж., т. пл. 93
M[Rh$_5$(CO)$_{15}$], мол – триг. бипир. [1]
M$_2$[Rh$_6$(CO)$_{15}$]
M$_4$[Rh$_6$(CO)$_{14}$] [2]
M[Rh(CO)$_4$]
[Rh$_3$(CO)$_n$(PR$_3$)$_3$], $n = 5, 7$, Rh—Rh 3.12 [12]
t
t ⟶ CO (Ag)
[Me$_4$N]$_3$[Rh$_7$(CO)$_{16}$], кластер [Rh$_7$] – одношапочный окт., Rh—Rh 2.71–2.88, Rh—C 1.86 (конц.), 2.01–2.48 (мост.) [8]
KOH
Rh$_4$(CO)$_{12}$, крист., красн., разл. 150, не реаг. с H_2O, стр. аналог Co$_4$(CO)$_{12}$, Rh—Rh ≈2.7, Rh—C 1.7–2.2
Rh$_4$(CO)$_n$(PR$_3$)$_{12-n}$ [12]
M$_3$Rh$_9$(CO)$_{13}$] [8]
M$_3$[Rh$_{11}$(CO)$_{23}$] [8]
Rh(CH$_3$COO)$_2$
CO + ROH + + HBF$_4$
M$_2$[Rh$_{12}$(CO)$_{30}$], анион – 2 гр. [Rh$_6$(CO)$_{15}$] [стр. аналоги Rh$_6$(CO)$_{16}$] связаны 2 CO-мост., Rh—Rh 2.82, Rh—C 1.88 (конц.) и 2.00 (мост.) [8]
t
Rh$_6$(CO)$_{16}$ (раньше "Rh$_4$(CO)$_{11}$"), крист., черн., разл. 220, не реаг. с H_2O, мало р. в орг. р-рителях; мол. – окт. кластер [Rh$_6$] (Rh—Rh 2.78), на 4-х гранях μ_3-CO, в вершинах по 2 CO конц., к-ры разрыва P—C в PR$_3$ (⟶ RCHO + RCH$_2$OH)
Rh$_6$(CO)$_n$L$_{16-n}$
M[Rh$_6$(CO)$_{15}$]
M$_2$[Rh$_6$(CO)$_{14}$(SCN)$_2$]
M$_2$[Rh$_{10}$S(CO)$_{22}$]
M$_3$[Rh$_{12}$Sb(CO)$_{27}$] [2]
M$_2$[H$_3$Rh$_{13}$(CO)$_{24}$]
M$_4$[Rh$_{14}$(CO)$_n$], $n = 25, 26$
M$_3$[Rh$_{15}$(CO)$_{27}$]
M$_3$[Rh$_{17}$(CO)$_{30}$]
[R$_4$N]$_4$[Rh$_{22}$(CO)$_{37}$], анионы – кластеры, Rh—Rh 2.69–2.90 [2,23]
M$_2$[Rh$_6$C(CO)$_n$], $n = 13, 15$
K[Rh$_6$N(CO)$_{15}$]
Cs$_2$[Rh$_9$P(CO)$_{21}$], ат. C, N, P – в центрах кластеров – окт. или одношапочной антипризмы [21]
Li$_4$RhH$_4$
Li$_4$RhH$_5$ [3]
> 964° (p Cl$_2$ = 10^5 Па)
[Rh(NH$_3$)(PPh$_3$)$_3$]ClO$_4$
[RhX(PPh$_3$)$_3$], X = Cl, NO$_3$ [29]
[RhDipy$_2$]X, X = NO$_3$ (парамагн. мономер), ClO$_4$ (диамагн. димер)
RhCl
958° (p Cl$_2$ = 10^5 Па)
RhCl$_3$
L (p = 10^5 Па)
[RhX(CO)$_2$]$_2$, X = Г, NO$_3$, SCN, SO$_4$/2, RCOO, C$_5$H$_5$, крист., Г = Cl (оранж., т. пл. 123); Br (кор., 118); I (рубиново-красн., 114), р. в орг. р-рителях, диамагн., мол – 2 квадрата с общ. стороной Г—Г, Rh—Rh 3.12
[RhCl(CO)L$_2$], L = Py, PR$_3$, AsR$_3$, мол. – квадрат (dsp^2), к-р гидрирования
[RhCl(CO)L]$_2$, L = C$_2$H$_4$, PR$_3$, CO; Rh—Rh 2.81 [9]
[RhX(CO)(PR$_3$)$_2$], X = OH, HCO$_3$, обратимо присоединяет CO$_2$ [15]
[RhCl(CS)(PPh$_3$)$_2$], тиокарбонил, мол. – квадрат [14]
[RhCl(NO)(AsR$_3$)$_2$]
[RГ(NO)$_2$]$_n$↓, Г = Cl, Br, I, крист., темно-кор.
[RhГ$_2$(NO)(PR$_3$)$_2$]
RhГ(PR$_3$)$_2$, крист., красн.,
[RhГ(PR$_3$)$_3$], крист., красн., к-р гидрирования C≡C и C=C и синтеза альдегидов из C$_n$H$_{2n}$, H$_2$ и CO
Cl CH$_2$ Rh Rh CH$_2$ Cl
[RhCl(CH$_2$=CH$_2$)$_2$]$_2$
RCHO + PR$_3$
EtOH + PR$_3$
Оксигенильные комплексы
[RhCl(PPh$_3$)$_2$(O$_2$)]$_2$, O$_2$ присоединяется обратимо
транс-RhCl[P(C$_6$H$_{11}$)$_3$]$_2$L, L = O$_2$ (крист., син.), N$_2$, P$_4$, H$_2$, CO, C$_2$H$_4$ (желт., диамагн.) [4]
RhГ(PPh$_3$)$_2$(RNC)(O$_2$), диамагн., O$_2$ присоединен обратимо (R = n-CH$_3$C$_6$H$_4$) или необратимо (R = *трет*-Bu) [10]
{Rh(O$_2$)[(Ph$_2$PCH$_2$—)$_2$]$_2$}$^+$[PF$_6$]$^-$, изостр. Ir-комплексу, Rh—O 2.02, O—O 1.42; O$_2$ присоединен обратимо
P P O O P Cl Rh Rh 2.19 1.98 1.44 O O Cl P 102°
{Rh[P(OMe)$_3$]$_2$}$^+$[BPh$_4$]$^-$, катион – угловой, ∠PPhP 90, Rh—P 2.18, в координационную сферу Rh входит Ph аниона
[Rh(CO)(PR$_3$)$_4$]$_2$S; [Rh(CO)SP$_2$], окт. и квадрат [25]
RhCl$_3$ NaC$_5$H$_5$
(C$_5$H$_5$)Rh(C$_5$H$_6$); + H$^+$ ⟶ H$_2$↑ + [Rh^{III}(C$_5$H$_5$)$_2$]$^+$
[Rh$_2$(μ-SO$_4$)$_2$Py$_6$] · nH$_2$O, $n = 3, 6$
[Rh$_2$(μ-H$_2$PO$_4$)$_4$(H$_2$O)$_2$], кластеры, Rh—Rh 2.5–2.6 [17]
[Rh(NO$_3$)(PPh$_3$)$_3$]ClO$_4$ [29]
[Rh(RCOO)$_2$]$_2$ (раньше "HRh^I(RCOO)$_2$"), крист., зел., диамагн., стр. аналоги ацетатов Cu^{II} и Cr^{II}, кластер, к. ч. Rh 5
[Rh(CH$_3$COO)$_2$L]$_2$, L = H$_2$O, ROH, PR$_3$, NH$_3$, Py, крист., зел. или син., диамагн. кластер, Rh—Rh 2.35–2.45, стр. аналоги [Cu(CH$_3$COO)$_2$L]$_2$, Rh—O 1.99, Rh—H$_2$O 2.30
M$_4$[Rh$_2$(SO$_4$)$_4$(H$_2$O)$_2$] · nH$_2$O, M = Na–Cs, [H$_3$O], зел., Rh—Rh 2.45, все [SO$_4$] – мост. [17]
Na$_2$[Rh(SO$_3$)$_2$] · 2H$_2$O
M$_4$[Rh$_2$(CO$_3$)$_4$] · nH$_2$O, M = Na, K (n = 2.5), Cs (n = 6.3; 7.5); NH$_4$ (n = 4.5), Ba/2, диамагн. кластеры [16]
M$_2$[Rh$_2$(CH$_3$COO)$_4$Г$_2$], Г = Cl, Br, Rh—Rh 2.47, Rh—O 2.07, Rh—Г 2.06 (Cl), 2.53 (Br) [27]
Br$^-$ SO$_3^{2-}$ ан. окисл.
2.5+
[Rh$_2$(CH$_3$COO)$_5$]
[Rh$_2$(CH$_3$COO)$_4$Cl] [22]
CO (t)
Rh$_2$OCl$_2$(CO)$_3$, иглы, красн., т. пл. 125
RhCl$_2$, крист., красн., ΔH = −163, окисл. возд., стр. тип CdCl$_2$
CO + EtOH + PR$_3$
[RhCl$_2$(CO)(PR$_3$)], крист., желт. [5]
M$_2$[Rh$_2$Г$_4$(CO)$_2$], сущ. в р-ре H$_2$O [13]
H[RhCl$_2$(CO)(PR$_3$)]
[R$_4$N][RhГ$_2$(CO)$_2$]-*цис*, крист., желт., диамагн., уст. в р-ре HCl, анион – квадрат
RhCl$_3$
S (t)
t (−S)
Rh$_9$S$_8$ RhS$_2$ RhSe$_2$ RhTe$_2$ стр. тип пирита
Rh$_2$S$_5$ Rh$_3$S$_4$ Rh$_2$Se$_5$ Rh$_2$Te$_5$
Rh$_2$P, RhP$_2$, RhP$_3$
[RhPy$_6$]Г$_2$, Г = Cl–I, крист., желт.
[RhPy$_5$Г]Г, Г = Cl–I, крист., желт.
[RhDipy$_2$ClX]$_2$, X = NO$_3$, ClO$_4$, крист., красно-фиол., диамагн.
[Rh(AsR$_3$)$_4$Г$_2$]; [Rh(AsR$_3$)$_3$Г$_2$]$_2$
M$_2$[HRh(CN)$_4$(H$_2$O)]



3+(d6)
4+(d5)
5+(d4)
6+(d3)
Rh(NO3)3
t
t, вак. (−O2)
Rh2O3, порошок, серый., ΔH = −356, не р. в к., щ., стр. тип корунда, Rh—O 2.03
O2 + H2O (OH−, t, гидротермальный синтез)
RhO2 26)
t (−O2−H2O)
↑ t
M4[Sn(OH)6]
RhO(OH), изостр. CrO(OH)
Rh(OH)3 · nH2O↓, n = 1, 2, 3, желт., р. в к. и конц. щ. 18)
Li2O (900°)
O2 (OH−)
RhO2 · nH2O↓, темно-зел., р. в щ., адсорбирует M(OH)n
LiRhO2, в стр. – каркас окт., Rh—O 2.02 24)
H2O
Sr4RhO6; Sr2RhO4; BaRhO3, в каркасной стр. – пары окт. [Rh2O9] с общ. гранью, Rh—Rh 2.63, Rh—O 2.00 26)
OH−
H2SO4
ан. окисл. (OH−)
Rh2(SO4)3 · nH2O, n = 15 (желт.), 4 (красн.) · M2ISO4 · 24H2O, квасцы, оранж.
Rh3O(HSO4)5(SO4) 19); Rh(SO3F)3 11)
Rh2(—SO3)3 · 6H2O, крист., бц.
Rh(NO3)3, крист., желт.; · 2H2O; · 3Py, крист., оранж.
RhPO4; RhAsO4, стр. тип рутила 11)
[Rh3O(CH3COO)6(H2O)3]ClO4 · 2H2O, катион – стр. аналог ацетата Cr (III), Rh—Rh 3.32–3.35, Rh—O 1.92 11)
100° (−H2O)
"Rh2(SO4)3 · 4H2O", аморф. порошок, красн., содержит анион [Rh(SO4)n](2n−3)−
M[Rh(SO4)2], M = Na–Cs, Tl, Ag 19)
M3[Rh(SO4)3]; K8H2[Rh2O(SO4)7] 19)
K11[Rh3O(SO4)9] · 11H2O 19)
K3[Rh(—SO3)3(H2O)3]
M3[Rh(NO2)6], крист., бц., M = Li (· 4H2O), Na–Cs 28)
K3[Rh(C2O4)3], крист., красн., сущ. оптические изомеры; · 4.5H2O
H2O
KHSO4 (700°)
Rh
Г2
Cl2 + MCl
MNO2
MHF2
RhF3↓, крист., красн., не р. в к., щ., стр. близка ReO3, Rh—F 1.98
· nH2O, n = 6, 9, гидрол.
RhCl3↓, крист., красн., возг. 900,
800° → Rh + Cl2; ΔH = −231, не р. в к.; стр. слоя аналогична FeCl3
↑ 200°
р. в воде форма
↑ 180°
· nH2O, n = 3–4, аморфная масса, красн., гигр., р. в сп., к-р изомеризации и полимеризации CnH2n
RhBr3, крист., темно-красн., ΔH = −209
RhI3↓, крист., черн.
I−
M3[RhCl6], крист., диамагн. (ср. [CoIIIF6]3−), гидрол.
M2IIRhF7, MII = Pb, Sr, окт.[RhF6] 13)
M3[RhCl6]; · 12H2O, M = Na, K, NH4, крист., красн.
K2[RhCl5(H2O)]
K3[RhCln(NO2)6−n], n = 3 (крист., желт.), 5 (красн.)
Cs2[RhCl5(CO)], анион сущ. в р-ре H2O 13)
MRhBr4; M4RhBr7; M3Rh2Br9
M4Rh2Br10; M2[RhBr5(H2O)] 13)
[R4N][RhI4(CO)]
BrF3 (300°)
RhF4, крист., гол. (красн.), возг. 700 (в атм. F2)
200° (−BrF3)
M2[RhF6], крист., желт., низкоспиновый комплекс, Rh—F 1.96
[BrF2]2[RhF6]
Cs2[RhCl6], крист., зел.; + H2O → Cl2
BrF3
RhBr3
Ce(NO3)4 + Cl2 + HNO3
Rh
F2
(400°)
(700° → −196°); TbF4 (t)
RhF5, крист., красн., изостр. (RuF5)4, Rh—F 1.99 (мост.), 1.82 (конц.) 6)
CsF (IF5)
Cs[RhF6], крист., красно-кор., изостр. Cs[PtF6]
M[RhF6], M = [O2], [KrF6] 7)
t (−Kr)
RhF6, крист., темно-красн., т. пл. 70; + H2O → O2, мол. – окт.
> 20° (−F2)
H2S (350°)
Rh(CN)3 · 3H2O↓, не р. в KCN
Rh(SCN)3 · 2H2O, крист., оранж.
H2SO4
K3[Rh(CN)6], крист., бц.
K3[Rh(SCN)6], крист., красн.
Rh(HS)3↓, кор.
↓ t
Rh2S3, крист., черн., не р. в ц. в., t → Rh3S4; в стр. – каркас окт.
RhIII
H2S
[Rh(NH3)6]X3, крист., бц. 20)
[Rh(NH3)5X]Гn, X = Г, OH, H2O, NO3, крист., желт.
[Rh(NH3)4Cl2]X, X = Г, NO3 (·H2O), крист., желт.
[Rh(NH3)3X3], X = Cl, NO2
[Rh(PR3)3Cl3], к-р гидрирования
[Rh(CO)2F3]2, крист., оранж., летучи
M2[Rh(NH3)3(SO3)2(SO3Na)]
K[Rh(NH3)2(NO2)4], крист., бц.
M2[Rh(NH3)X5], X = Cl (крист., красн.), NO2 (бц.)
[Rh(C5H5)2]+X−, соли дициклопентадиенилродия (III), оч. уст., диамагн. (ср. CoIII)
0
2+
3+
4+
6+
[RhCl6]3−, роз., диамагн. (d6), окт. (d2sp3) ион, Kуст = 10^12
CeIV
H2O (−Cl2)
[RhCl6]2+, зел., низкоспиновый (d5), окт. ион
Cl− H2O
[RhCln(H2O)6−n](n−3)−, n = 3, 4, 5, красн. ионы
Cl− H2O
N2H4; EtOH; HCHO
Rh↓, чернь
[RhCln(H2O)6−n](3−n)+, n = 1, 2, желт. ионы
Cl− H2O (HClO4)
ан. окисл. (HClO4)
[Rh(H2O)6]3+ H2O/H+ [Rh(H2O)5(OH)]2+, желт., окт., диамагн. ионы, уст. к окисл.
[Rh2(H2O)n]4+ 18)
OH−
[Rh2(μ-OH)2(H2O)8]4+ ⇄ [Rh3(μ-OH)4(H2O)10]5+ 18)
OH−
[H2RhO4] (?), фиол. р-р
Rh(OH)2↓, син.
[Sn(OH)6]4−
Rh(OH)3·H2O↓, желт.
O2 (OH−)
RhO2 · nH2O↓, зел.
OCl−
[RhO4]2− (?), син. ион, изв. только в р-ре
NH4OH
[Rh(NH3)5(H2O)]3+, желт. ион
H2O
NH3 + EtOH
[Rh(NH3)6]3+, бц. ион

ИРИДИЙ



Ir⁰ 5d 6s 6p 6d э.о. 1.5
1 + (d⁸)
2 + (d⁷)
3 + (d⁶)
0 (d⁹)
(NH₄)₂[IrCl₆]
Ir, серебристо-бел., оч. тв., хрупкий мет. d = 22.65, т. пл. 2447, т. к. 4380, р. в (HCl + O₂) при 125°, не р. в ц. в.; куб. пл. упак., a = 3.83, Ir — Ir 2.70
HIr(CO)₄
MIr(CO)₄ 1)
M[Ir(CO)₃L]*, M = Na, Hg, [NiPhen₃]²⁺, [AuL]⁺, [SnCl₂]²⁺ 6)
HIr(CO)ₙL₄₋ₙ, к-ры гидрогенизации 1), n = 2, мол. – триг. бипир.
H₃Ir(CO)₂; H₃Ir(CO)L₃
H₂
H₃IrL₂; H₃IrL₃ 13)
[HIr(NO)⁺L₃]ClO₄, катион – триг. бипир., сущ. 2 изомера: 1) кор., 2L-акс., Ir — P 2.33 (акс.), гр. [IrNO] линейна, Ir — N 1.80, N — O 1.14; 2) черн., 3L-экв., N — O 1.68
M[Ir(PF₃)₄], M = H, K
[H₅Ir(PF₃)₂], пентаг. бипир.
[H₂Ir(N₃)(PR₃)₃], окт.
H₂ (20°); Na/Hg (ТГФ)
CO + H₂ (p)
Ir₂(CO)₈, крист., желто-зел., возг. 160, хор. р. в орг. р-рителях, не реаг. с H₂O 10)
Ir₃(CO)ₙL₈₋ₙ 6)
Ir₂(CO)₄L₂(SO₂)₂ 10) *
CO + NaOEt
I₂, (эф., −80°)
H₂Ir₂(CO)₄L₂(SO₂)
[Ir(NH₃)₅]₂, крист., желт.; 90° → Ir + NH₃; диамагн. кластер
[R₄N][HIr₄(CO)₁₁]
CO (p, t, Cu)
IrCl₃
Ir₄(CO)₁₂, крист., ярко-желт., разл. 210, не реаг. с к. и щ., кластер – тетраэдр [Ir₄], Ir — Ir 2.68, все CO – конц., Ir — C 1.90, C — O 1.14, 170° → Ir
Ir₄(CO)₈L₄
CO + H₂
Ir₄(CO)ₙL₁₂₋ₙ 8)
M[Ir₄(CO)₁₁X], X = Cl, CN, SCN, RCOO 8)
[R₄N]₂Ir₆(CO)₁₆, крист., кор., анион – окт. кластер, Ir — Ir ~ 2.75 12)
Ir₆(CO)₁₆, крист., красн.
[R₄N][Ir₈(CO)₂₂]
[R₄N][Ir₈(CO)₂₀] 1)
* L = Ph₃P, здесь и в дальнейшем
(t)
> 798°
O₂ (1070°)
[Ir(CO)(OH)L₂] ⇄ (CO₂ / −CO) Ir(CO)(OH)(CO₂)L₂, уст. > Rh-аналога 11) *
[Ir(S₂)L₂]IO₄ ⟶ [Ir(S₂O)L₂]IO₃ ⟶(IO₄⁻) [Ir(S₂O₂)L₂]IO₃ 2)
L = (Ph₂PCH₂—)₂
[Ir(CO)₃L₂]ClO₄ 6)
O[Ir(NO)L]₂ · C₆H₆
P 86° O 1.94 P 104° Ir 2.55 Ir 2.31 1.76 1.12 N 170° 117° O O
IrCl↓, крист., красн., ΔH = −67; не р. в к.
[Ir(CO)₃Г]ₙ, Г = Cl–I, крист., кор., возг. 100, разл. H₂O, Ir — Ir 2.85
транс-[Ir(CO)ClL₂], крист., желт., мол. – квадрат, к-р гидрирования
IrГ(CO)₂L₂, Г = Cl–I 6), · C₆H₆, мол. – триг. бипир., Ir — P 2.34 (акс.), Ir — C 2.04 (экв.), Ir — Cl 2.37 (экв.)
Ir(CO)₂Cl(AsR₃)₂
[Ir(CO)Г₂HL]₂; [Ir(CO)Г₂HL]₂ 6)
[Ir(CO)Г(NO)L₂]⁺[BF₄]⁻ · C₆H₆, Г = Cl, I, катион – тетраг. пирамида с NO в вершине, Ir — N 1.89, N — O 1.17, ∠IrNO 125, Ir — P 2.36, Ir — C 1.70
O₂ (бз.л.)
−O₂ (вак.)
[IrCl(PF₃)₂]₂, мол. – 2 квадрата с общим ребром [Cl₂] 6)
[IrI(PF₃)₄], крист., желт., разл. 25
[Ir(N₃)(PR₃)₃]
773°
IrCl₂↓, крист., кор., ΔH = −138, не р. в к., щ., стр. тип CdCl₂
736°
CO (t)
EtOH + L
Ir(CO)₂Г₂, Г = Cl, Br, I, крист., бц. или желт., гидрол.
[Ir(CO)IL]₂I₂(SO₂) 9)
транс-[IrГ(NO)L₂]BF₄, Г = Cl–I 9)
IrF₆ (50°); Cl₂ (600°, CO, hν-B)
Оксигенильные комплексы
[Ir(CO)ГL₂(O₂)⁻], Г = Cl ("комплекс Васка"), Br, крист., красн.; hν-B → разл. 3); O — O 1.30 и 1.36 (соответствует надперекиси)
[Ir(CO)IL₂(O₂)²⁻] · CH₂Cl₂, не выделяет O₂ в вак., изостр. Cl-комплексу, но O — O 1.51 (соответствует перекиси), Ir — O ≈ 2.05
{Ir(O₂)²⁻[(R₂PCH₂—)₂]₂}[PF₆], катион – триг. бипир. [Ir(O₂)P₄], Ir — O 1.96, O — O 1.52, O₂ присоединен необратимо (см. Табл. "Кислород")
P Cl 2.37 O 1.30 Ir O CO 2.06 P
[IrCl(X)⁰L₂], X = P₄, N₂, крист., диамагн.; 2) + CSCl₂ ⟶ [IrᴵᴵᴵCl₃(CS)L₂] + N₂
[Ir(CO)ClL₂L₂′], L₂′ = Cl₂, HCl, SO₂, H₂; при L₂′ = SO₂ мол. – тетраг. пирамида, в осн. – [IrCClP₂]-транс, SO₂ – в вершине, Ir — S 2.49, S — O 1.46, ∠OSO 114
(C₅H₅)Ir(C₅H₆)
HX (−H₂)
[Ir(C₅H₅)₂]⁺X, соли дициклопентадиенилиридия (III), оч. уст., диамагн., катион – стр. аналог Fe(C₅H₅)₂
IrCl₃
O₂ (500°)
Ir₂O₃, порошок, черно-син.; t → Ir + IrO₂
Ir₂O₃ · n H₂O↓ зел. → (MOH конц.) черн.
O₂ (20°)
H₂SO₄ (N₂)
MOH (N₂)
Ir₂(SO₄)₃ · n H₂O, крист., желт.
· M₂SO₄ · 24 H₂O, квасцы
Ir₂(SO₃)₃ · 6 H₂O
Ir(SO₃F)₃, сине-фиол., разл. 200 20)
[Ir(NO₂)₃(NH₃)₃]
M₃[Ir(SO₄)₃]
K₃[Ir(—SO₃)₃(H₂O)₃]; M₃[Ir(SO₃K)₆]
M₄[Ir(—SO₃)Cl₅]
M₃[Ir(NO₂)₆]
K₃[Ir(NO₂)ₙCl₆₋ₙ], n = 1–4
M₃[Ir(C₂O₄)₃], M = H, Mᴵ, желт.
M₃[Ir(C₂O₄)₂Cl₂], M = H, K, красн.
IrF₃↓, крист., черн., не гидрол.; 250° → Ir + F₂, стр. тип ReO₃, Ir — F 2.01
IrCl₃↓, α-, β-, крист., оливково-зел., ΔH = −203, диамагн., не р. в к., щ. 14)
· n H₂O, крист., зел.
IrBr₃, крист., кор., ΔH = −167
IrI₃, крист., черн.
[NO₂]₂[IrF₅]
Na₃[IrCl₆] · n H₂O, n = 12, крист., зел., n = 10, крист., оранж.
K₃[IrCl₆] · H₂O, крист., зел., Ir — Cl 2.36
K₂[IrCl₅(H₂O)], крист., оранж.
M₃[IrBr₆], Ir — Br 2.51
K[IrBr₅(NO)], крист., кор., диамагн.
M₃[IrI₆] 14)
Cl₂ (−O₂, −H₂O, hν-B)
Br₂
Ir(OH)₄
M₃[Ir(CN)₆], крист., бц.
[R₄N]₃[Ir(NCS)(SCN)₅], Ir — N ~ 2.3, Ir — N ~ 2.0 14)
[IrГ(CO)(SO₄)L₂]
[IrI₃(CO)₃]
[IrГ₃(CO)L₂], Г = Cl (оранж.), I (красн.), μ = 4.3, мол. – окт., 2 L – транс 15)
K[Ir(CO)₂Г₄], Г = Cl, I; + H₂O ⟶ [Ir(CO)₂Cl₃(OH)]⁻ + HCl
K₂[Ir(CO)Г₅], Г = Cl, I, уст. при pH ⩽ 7 14)
Ir₂S₃ ←(t) IrS₂; Ir₂S₈, t → Ir + S
Ir₂P, стр. тип анти-CaF₂
[Ir(NH₃)₆]X₃
[Ir(NH₃)₅X]Гₙ, X = Г, H₂O, NO₂
[Ir(NH₃)₄X₂]X
транс-[IrPy₄Cl₂]Cl
[IrPy₃Cl₃], 2 желт. изомера (мер- и фас-)
NH₄[Ir(NH₃)₃(SO₃)₂] 25)
K[IrPy₂Cl₄], цис- и транс-
M₂[Ir(NH₃)Cl₅], крист., темно-кор.
[Ir(PR₃)₃Г₃], крист., желт.

$4+(d^5)$

$5+(d^4)$

$6+(d^3)$

(O_2; ⩾1070°)

IrO_2, порошок, черн., $\Delta H = -242$, разл. ≈1000, р. в HCl, не р. в H_2SO_4, HNO_3, стр. тип рутила [4]

↑ 350° (N_2)

$IrO_2 \cdot x\,H_2O$↓, от сине-фиол. до черн., образ. фиол. и син. колл. р-ры, р. в HCl, не р. в H_2SO_4 и щ.

M_2O_n (*t*)

H_2O

H_2O

HCl

Иридаты (IV) [19]
$M^{II}[Ir(OH)_6]$; $M_8[IrO_6]$; M_2IrO_3, в стр. – кластеры – 2 окт. с общ. гранью, Ir—O 1.96–2.04
$Na_4Ir_3O_8$, в анионе – каркас окт., Ir—O ~2.00, Ir—Ir 2.57;
$Ba_7Ir_6O_{19}$
$M_4[IrO_4]$, крист., черн., гигр.; $t \longrightarrow Ir + O_2 + M_2O$, анион – квадрат, Ir—O 1.91

$Ir(SO_3F)_4$, крист., черн., $\xrightarrow{120°}$ $Ir(SO_3F)_3$
$[Ir_3O(\mu\text{-}OAc)_6(H_2O)_3](NO_3)_2$ [20]

Ir — MO_2 (*t*)

5.4+
$IrO_{2.7}$, порошок, черн., сильн. окисл.

$K_2[Ir_2O_7]$ (?)
$Ba_2M^{II}IrO_6$, M = Mg–Sr, Zn, стр. тип перовксита [23]

$O_2 + M_2O$

Иридаты (V) [18]
$KLi_6[IrO_6]$, красн.
$KIrO_3$, крист., черн.; $\xrightarrow{1000°}$ IrO_2; р. в конц. к. и щ., анионы – окт., Ir—O ≈2.0

SF_4 (400°)

$M_n[Ir_3O(SO_4)_9]$, *n* = 8, 10, соль "Буабодрана", анион – тр-к, Ir—Ir 3.53 и 3.38 [17]
$Cs_2[Ir(SO_3F)_6]$, крист., оранж. [20]
$K_2[Ir(C_2O_4)_3] \cdot 4\,H_2O$

$IrBr_3$ — $BrF_3 + MBr$

IrF_4, крист., желт., т. пл. 106, возг. 180; $\xrightarrow{400°}$ $IrF_3 + IrF_5$; искаж. стр. типа UCl_4, Ir—F 1.96 [16]
$\cdot\,3SO_3$; $\cdot\,AsF_5$
$IrCl_4 \cdot n\,H_2O$, кор. масса, р. в сп.
$\cdot\,2\,Py$↓, фиолет.; + $NH_4OH \longrightarrow N_2$↑
$IrBr_4$ (?)
IrI_4 (?)

BrF_3

Ir_2Br_7

ц. в.
($NH_4^+ \rightarrow NCl_3$)

$M_2[IrF_6]$, крист., красн., низкоспиновый комплекс; **$M_2[IrF_nCl_{6-n}]$** [21]
$M_2[IrCl_6]$, M = H, NH_4 ["иридиевый нашатырь", мало р. в H_2O [5]],
Na ($\cdot\,6\,H_2O$), крист., красн., стр. тип K_2PtCl_6, Ir—Cl 2.47
$M_2[IrBr_6]$, крист., сине-черн., р-ры син., гидрол. (→ Br_2)

IrF_5, крист., желт., гигр., т. пл. 104, изостр. $(RuF_5)_4$; **$\cdot\,SO_2$**

F_2; XeF_2

$M[IrF_6]$, M = Li–Cs, [NO], [H_3O], [SF_3], Ag, Ba/2, крист., роз., парамагн. (2 неспарен-ных эл.), анион. – окт. (d^2sp^3); + $H_2O \longrightarrow [IrF_6]^{2-} + O_2$
$Cs[IrF_nCl_{6-n}]$, *n* = 3, 4, 5, крист., темно-красн.
$K[IrCl_5(NO)^-]$ [21]

NO (−30°); B_2S_3;
H_2O (ж. HF)

IrF_6, стеклообразная масса, желт., летучая, т. пл. 44, т. к. 53; $\xrightarrow{170°}$ IrF_4, мол. – окт.;
+ $Cl_2 \longrightarrow ClF + IrF_4$;
+ $H_2O \longrightarrow O_2 + O_3 + HF + Ir(OH)_4$

$Cl_2 + MCl$

H_2

IrF_6 ($t \longrightarrow -45°$)

F_2; BrF_5

Ir

$H_2PO_2^- + Py$

$K_2[IrCl_6(CH_2{=}CH_2)_2] \cdot 3\,H_2O$, крист., красн., к. ч. Ir 8

0 | 3+ | 4+

$[IrCl_6]^{3-}$, зел., диамагн. (d^6), окт. ион (d^2sp^3), $K_{уст} = 10^{14}$

H_2S; $C_2O_4^{2-}$

$[IrCl_6]^{2-}$, красн., низкоспиновый (d^5), окт. (d^2sp^3) ион, уст. в разб. HCl

H_2O ↓↑ Cl^-

Cl^- ↑↓ H_2O

N_2H_4; NH_2OH
$HCl + O_2$ (*t*)

$[IrCl_n(H_2O)_{6-n}]^{(n-3)-}$, зел. ионы

$[IrCl_4(H_2O)_2]$, желт.

H_2O ↓↑ Cl^-

Cl^- ↑↓ H_2O

Ir↓, чернь

N_2H_4

NH_3 (конц.)

$[Ir(H_2O)_6]^{3+}$, желт., диамагн., окт. ион
$[Ir(OH)_n(H_2O)_{6-n}]^{(n-3)-}$ [22]

$[IrCl_3(H_2O)_3]^+$

$O_2 + OH^-$

Cl^- ↑↓ OH^-

↓ OH^-

$Ir_2O_3 \cdot x\,H_2O$↓, зел.

O_2

$Ir(OH)_4$↓, сине-фиол.

$[Ir(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$, бц. ион
↓ NH_3 (*p*, *t*)
$[Ir(NH_3)_6]^{3+}$, бц. ион

ПАЛЛАДИЙ

$2+(d^8)$

Pd^0 — 4d: ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓; 5s; 5p; 5d; э.о. 1.3

Pd, мет., серебристо-бел., мягкий, $d = 12.0$, т. пл. 1554, т. к. 2940, р. в $HNO_3(t)$, ц. в., парамагн., куб. пл. упак., $a = 3.88$, Pd—Pd 2.74; р. ⩾ 1000 об. H_2 (до состава Pd_3H_4);
$[H] \xrightleftharpoons{Pd} H^+ + e^-$
Губчатый Pd, во влажном состоянии р. 12000 об. H_2, акт. к-р гидрирования и дегидрирования
Pd-чернь↓, порошок, р. 870 об. H_2/1 об.
Pd-колл., гель $\xrightleftharpoons[H_2O]{-H_2O}$ золь.; р. H_2 в 3–8 раз > крист. Pd

$0(d^{10})$

$[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ —H_2 (900°)→ Pd

Na_2PdCl_4 —N_2H_4 (OH^-)→ Pd-чернь; —Защитный коллоид→ Pd-колл.

Pd —KH + H_2→ **K_3PdH_3** $= K_3H[PdH_2]$ [21]

Pd —O_2 (900°); Na_2O_2→ PdO; PdO —875°; H_2 (20°) + Q→ Pd

Pd —H_2SO_4 (t); $KHSO_4$ (t, $-SO_2$); $H_2SeO_4 + HNO_3$; $BrSO_3F$ (110°)→

Pd —$CH_3COOH + HNO_3$→ ; ← H_2; CO; C_2H_4

Pd —Cl_2 (300°); HCl + Cl_2 (20°); HNO_3 + HBr; Br_2 + HBr→ PdX_2

Pd(NO)Cl, крист., диамагн., кор.
$[Pd(NO)_2Cl]_n$

$Pd_2(CO)_2Cl$, крист., желт., диамагн., не р. в орг. р-рителях

$[Pd(PR_3)]_n$, n = 2, 3, 4, крист., желт., р. в бзл. [1]; + O_2 ⟶ **$[Pd(PPh_3)_2(O_2)]$**
$[Pd(PPh_3)_2(\pi\text{-}CS_2)]$

$Pd[P(OPh)_3]_4$, крист., бц., разл. 125
$Pd(PF_3)_4$, ж., бц., т. пл. −41, разл. −20
$Pd(AsR_3)_4$, крист., бц., окисл. возд.
$Pd(CNR)_n$, n = 2–4, крист., черн., не р. в орг. р-рителях; + Py ⟶ Pd↓; + O_2 ⟶ **$[Pd(O_2)(CNR)_2]$**

$PdI_2(CNR)_2$ —EtOH + PR_3→ $Pd(CNR)_n$

$[Pd_2(CH_3COO)_2(CO)_2]_2 \cdot 2CH_3COOH$, мол. – кластер, квадрат $[Pd_4]$, Pd—Pd 2.66 и 2.91 [11]

$K_2[Pd(CN)_2]$
$K_4[Pd(CN)_4]$, крист., желт.; + H_2O ⟶ H_2↑ + …,
$[PR_4][Pd(CN)(CO)]$ [7]

транс-$[PdCl_2Py_2]$ —$Na[Mn(CO)_5]$ ($-NaCl$)→ ***транс*-{$PdPy_2[Mn(CO)_5]_2$}**, уст. на возд., р. в $CHCl_3$, CH_2Cl_2, гр. [MnPdMn] линейна [4]

$[Pd_2(CO)_2Dipy_2] \cdot 4H_2O$, крист., красн. [9]
$[Pd_3(CO)_3(PPh_3)]$ $\xrightarrow{CO\,(p)}$ **$Pd(CO)_3(PPh_3)$**
$Pd_4(CO)_5(PR_3)_4$
$Pd_7(CO)_7(PR_3)_7$, одношапочный окт., Pd—Pd ≈ 2.78, CO – в центрах граней.
$Pd_8(CO)_8(PR_3)_7$
$Pd_{10}(CO)_{18-n}(PR_3)_n$, n = 4, 6
↓ Me_3NO
$Pd_{23}(CO)_{20}(PR_3)_8$
$Pd_4(SO_2)_3(PR_3)_4$; $Pd_5(\mu\text{-}SO_2)(\mu_3\text{-}SO_2)(PR_3)_5$, мол. – кластеры, тетраэдр и триг. бипир. [9]

SO_2 (CH_2Cl_2) → $Pd_4(SO_2)_3(PR_3)_4$

Pd_2S
Pd_2Se, Pd_2Te, Pd_9Te_4 [10]
Pd_3As, "арсенопалладинит"
Pd_3Sb, "стибиопалладинит"

PdO, порошок, черн., разл. 200, $\Delta H = -121$ [8], р. в конц. HBr, не р. в ц. в., стр. тип PtS, Pd—O 2,01; "палладит"

↑ 500°

$Pd(OH)_2 \cdot nH_2O$↓, бурый, р. в к., щ. и NH_4OH, сл. окисл.

$Pd(OH)_2$ —H^+→ ; ← OH^-

PdO —K_2O (600°, Ar)→ палладаты

$Pd(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$, крист., кор.
$PdSO_4 \cdot 2H_2O$, крист., красно-кор., гигр.
$Pd(SO_3F)_2$, крист., пурп., μ = 3.39 [12]
$PdSeO_4$, крист., кор.; · **$(NH_4)_2SeO_4$; $Pd[Pt(SO_3F)_6]$**
$[Pd(NO_3)_2]_n$ $\xleftarrow{N_2O_5}$ · **$2H_2O$**, призмы, желт., гигр.
$[Pd(NO_2)_2(NH_3)_2]$, *цис-* и *транс-* [13]
$[Pd_4(NO_2)_8(PR_3)_4]$
$[Pd(CH_3COO)_2]_3$, крист., кор., р. в бзл., · **$0.5C_6H_6$**, в мол. – тр-к $[Pd_3]$, Pd—Pd 3.08–3.18, $[PdO_4]$ – квадрат, Pd—O 1.99 [13]
Pd_2OCl_2, в стр. – ленты квадратов *транс*-$[PdO_{2/2}Cl_2]$ [20]

PdF_3 —H_2; Pd; SO_2; I_2; SF_4→ PdF_2

	ΔH
PdF_2, крист., св.-фиол., стр. тип рутила, Pd—F 2.15; + H_2O ⟶ $Pd(OH)_2$ + HF	−469
$PdCl_2$, крист., красн., гигр., т. пл. 680, возг. 600, в стр. α-$PdCl_2$ – ленты квадратов $[PdCl_{4/2}]$, Pd—Cl 2.31, β-, стр. аналог $PtCl_2$; · **$2H_2O$**, крист., красно-кор.	−163
$PdBr_2$↓, крист., кор., р. в HBr	−105
PdI_2↓, крист., черн., разл. 350, (⟵$Pd^{2+} + I^-$, качественная р-ция). В стр. $PdBr_2$ и β-PdI_2 – гофрированные цепи квадратов, в стр. α-PdI_2 – плоские цепи квадратов	−63

PdX_2 —CsF (SeF_4)→ ; —HCl→

$[PdCl_2(CO)]_n$, крист., желто-кор.; + H_2O ⟶ Pd + Cl_2 + CO
$[PdCl_2(ЭR_n)]_2$, уст. Э = P > As > S > Se > Te > Sb

$PdI_2(CNR)_2$, крист., оранж.

$[PdCl_2(CH_2{=}CH_2)]_2$

$[PdCl(CH_2{\cdots}CH{\cdots}CH_2)]_2$, хлорид π-аллилпалладия (π-аллил – бидентатный лиганд, донор 4 эл.)

$Pd(CN)_2$↓, аморф., бел., разл. 210, $\Delta H = -348$; стр. аналог $Ni(CN)_2$; · **$2PR_3$** [13]
$Pd(SCN)_2$, крист., красн., $\Delta H = -255$

$Pd(N_3)_2$, крист., красно-кор., взр.
$Pd_3(PS_4)_2$, в стр. – окт. $[PdS_6]$, Pd—S 2.34, 2.54 [14]
$Pd[MF_6]$, M = Ge, Pt, крист., оранж.

$Pd[(CH_3)_2C_2N_2O_2H]_2$↓, диметилглиоксимат, желт., не р. в к., р. в щ., стр. аналог Ni-диметилглиоксимата, квадрат Pd достраивается до окт. за счет слабых связей Pd—Pd

Pd^{II} —H_2S→ PdS

PdS↓, черно-кор., $\Delta H = -77$, не р. в HCl и $(NH_4)_2S$; крист. синеватые, не р. в ц. в., стр. близка PtS, "брэггит" (+PtS +NiS)
PdS_2, крист., черн., р. в ц. в., искаж. стр. пирита

PdSe; PdTe, стр. тип NiAs
PdSb
$PdAs_2$, "сперрилит"; **$PdSb_2$**, стр. тип пирита

Палладаты (II) [2]
$M_2[Pd(OH)_4]$, крист., желт., р. в H_2O, M = Na, K, Ba/2 (· H_2O), анион – квадрат, Pd—O ≈ 2.02
M_2PdO_2, в стр. – цепи квадратов $[PdO_4]$ с общ. ребрами, диамагн.
$M^{II}Pd_3O_4$, M = Ca–Ba, Cd, крист., черн., в стр. – колонки квадратов, Pd—O 2.03, Pd—Pd ≈ 2.9
$Na_2Pd_3O_4$
K_6PdO_4, оранж.

$Na_6[Pd(SO_3)_4] \cdot 2H_2O$, в стр. – квадраты $[PdS_4]$, Pd—S ≈ 2.33
$M_2[Pd(SO_3)_2] \cdot nH_2O$, квадраты – *цис*-$[PdS_{2/2}O_{2/2}]$, Pd—S 2.41, Pd—O 2.12 [15]
$K_2[Pd(NO_3)_4]$, крист., оранж., гидрол.
$M_2[Pd(NO_2)_4]$, крист., желт., $K_{уст} = 10^{20}$ [15]
$M_2[Pd(NO_2)_nCl_{4-n}]$, n = 1–3

$M_2[Pd(C_2O_4)_2] \cdot nH_2O$; $H_2[Pd(C_2O_4)_2] \cdot 6H_2O$, крист., желт.; в стр. – колонки квадратов, Pd—O 2.00, Pd—Pd 3.69

	$K_{уст}$
$CsPd_2F_5$, Rb_3PdF_5 (ранее "$CsPdF_3$" и "Rb_2PdF_4"), оранж.; **K_2PdF_4** [5]	—
$H_2[PdCl_4]$, сущ. только в р-ре	—
$M_2[PdCl_4]$, крист., зел.-кор. (K, золотисто-желт.), анион – квадрат, Pd—Cl 2.30	10^{15}
$K_2[PdBr_4]$, крист., красно-кор.	10^{13}
$K_2[PdI_4]$, крист., красн.	10^{25}
$[R_4N]_2[Pd_2\Gamma_6]$, Г = Cl–I [3]	—

$HPdCl_3(CO)$; $M[PdCl_3(CO)]$

$[Pd^{II}(NH_3)_4][Pd^{II}Cl_4]$, "соль Вокелена", крист., красн., стр. аналог "соли Магнуса" [см. Pt(II)], Pd—Pd 3.25 — Cl_2 →

$K_2[Pd(CN)_4] \cdot 3H_2O$, крист., бц., $\xrightarrow{200°}$ $-H_2O$, в стр. – колонки квадратов (dsp^2), Pd—C ≈ 2.0, Pd—Pd 3.74, $K_{уст} = 10^{42}$
$Ba[Pd(CN)_4] \cdot 4H_2O$, крист., зел., Pd—Pd 2.73
$K_2[Pd(SCN)_4]$, иглы, красн., Pd—S 2.3 (в квадрате)

$K_2[Pd(N_3)_4]$; $K_2[PdCl_2(N_3)_2]$

"3+" и 3+ (d^7) | 4+ (d^6) | 5+ (d^5)

200° ($-O_2$, $-H_2O$)

$PdO_2 \cdot nH_2O$↓, темно-красн., свежеосажденный – р. в к. и щ., сильн. окисл.

(2.33 – 2.66)+ **$M_xPd_3O_4$** M = Li–K, Tl крист., черн. [2)]

PdO — $M_2O + MO_2$ → **Палладаты (IV)** [2)]
$M_2Pd(OH)_6$; $\xrightarrow{-H_2O}$ $M_2O + PdO_{1.63}$
M_2PdO_3, M = Na – Rb, диамагн., изостр. Li_2MnO_4

H_2O

$M_2[Pd(SO_3)_2(OH)_2]$, M = Na, K, крист., кор., неуст.
$M_2[Pd(SO_3F)_6]$, M = Cs, [NO], [ClO_2], Ba/2 [12)] ← $S_2O_6F_2$; $MCl + HSO_3F$ — Pd
$K_2[PdO(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$, крист., красн.
$M_2[Pd(C_2O_4)_2Cl_2]$, M = Na, K, крист., желт.

$Pd(SO_3F)_2$ — $S_2O_6F_2$ → **"$Pd(SO_3F)_3$"** = $Pd^{II}[Pd^{IV}(—OSO_2F)_6]$, крист., красн., гигр., разл. 180, $\mu_{эфф}$ = 3.45; $\xrightarrow{130°}$ $Pd(SO_3F)_2$ [12)]

$Pd(NO_3)_2$ — N_2O_5 → **$Pd(NO_3)_4$**, крист., кор., диамагн., окисл., + $I^- \longrightarrow I_2$ (но с Fe^{2+} не реаг.).

$MPdF_6$, M = Na, [O_2] [19)]

Pd; $PdCl_2$ — F_2(500°) → **PdF_3** = $Pd^{II}[Pd^{IV}F_6]$ (?), крист., черн., гигр., р. в BrF_3, $\mu_{эфф}$ = 2.88 (высокоспиновый комплекс Pd^{2+}, d^8), стр. близка ReO_3, т. е. все ат. Pd эквивалентны, Pd — F 2.04; + $H_2O \longrightarrow O_2$ + ...; уст. > PdF_4
BrF_3 ↓↑ 180°
· **BrF_3**, крист., кор., парамагн., $\mu_{эфф}$ = 2.24

$PdBr_2$ — BrF_3 ($-Br_2$) → $PdF_3 \cdot BrF_3$

PdF_3 — F_2 (t, p) → **PdF_4**, крист., красн., искаж. стр. тип UCl_4 (к. ч. Pd 8), Pd — F 1.94, 2.00; + $H_2O \longrightarrow O_2$ [16)]

PdF_3 — SeF_4($-Br_2$) → $M_2[PdF_6]$

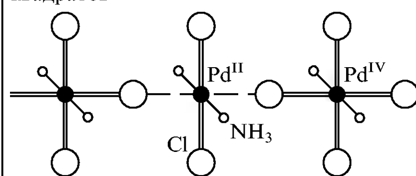
$M_2[PdF_6]$, M = K – Cs, $M^{II}/2$, Xe/2 [6)], крист., желт., диамагн., анион – окт., Pd — F 2.1
↑ $MF(SeF_4)$
$[SeF_3]_2[PdF_6]$; $\xrightarrow{155°}$ $PdF_2 + SeF_4↑ + SeF_6↑$
$[XeF]^+[Pd_2F_9]^-$; $\xrightarrow{280°}$ $XeF_4 + PdF_3$ [6)]
$H_2[PdCl_6]$, сущ. в разб. р-ре, черн.; + $H_2O \longrightarrow Cl_2 + PdCl_2$
$M_2[PdCl_6]$, крист., красн., диамагн., стр. тип K_2PtCl_6, Pd — Cl 2.30; + H_2O (t) $\longrightarrow M_2PdCl_4 + Cl_2$
$M_2[PdBr_6]$

BrF_3
Pd; $PdCl_2$ — ц. в. → $H_2[PdCl_6]$

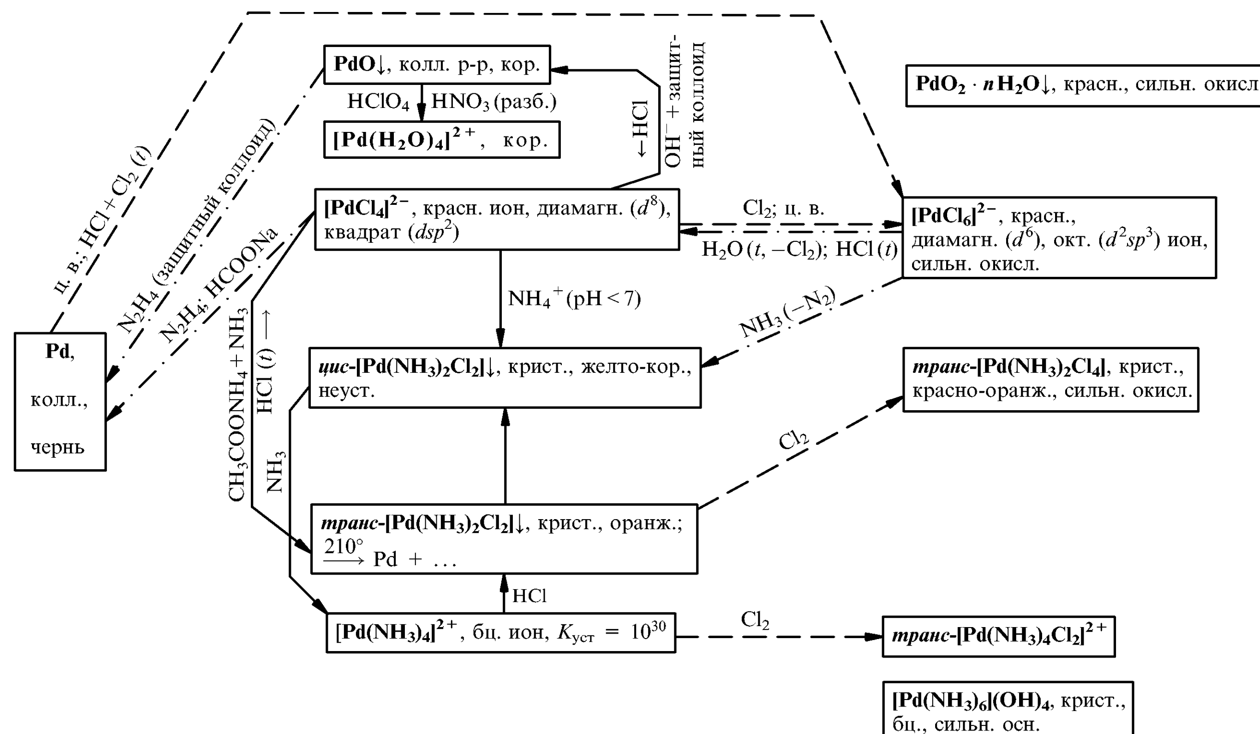
$Hg(CN)_2$ → **$Pd(CN)_4$**, крист., роз.; $\xrightarrow{20°}$ $(CN)_2$

$Na[PdF_4]$; $M_2M'[PdF_6]$, (M, M') = (K, Li), (K, Na), (Cs, K), изостр. $K[BrF_4]$ и $K_2Na[AlF_6]$, анионы – окт. ($t_{2g}^6e_g^1$) Pd^{3+} [17)]

$[Pd^{II}(NH_3)_4][Pd^{IV}Cl_6]$
"$Pd\Gamma_3 \cdot 2NH_3$" = $[Pd^{II}(NH_3)_2\Gamma_2][Pd^{IV}(NH_3)_2\Gamma_4]$, Γ = Cl, Br, в стр. – цепи чередующихся окт. и квадратов

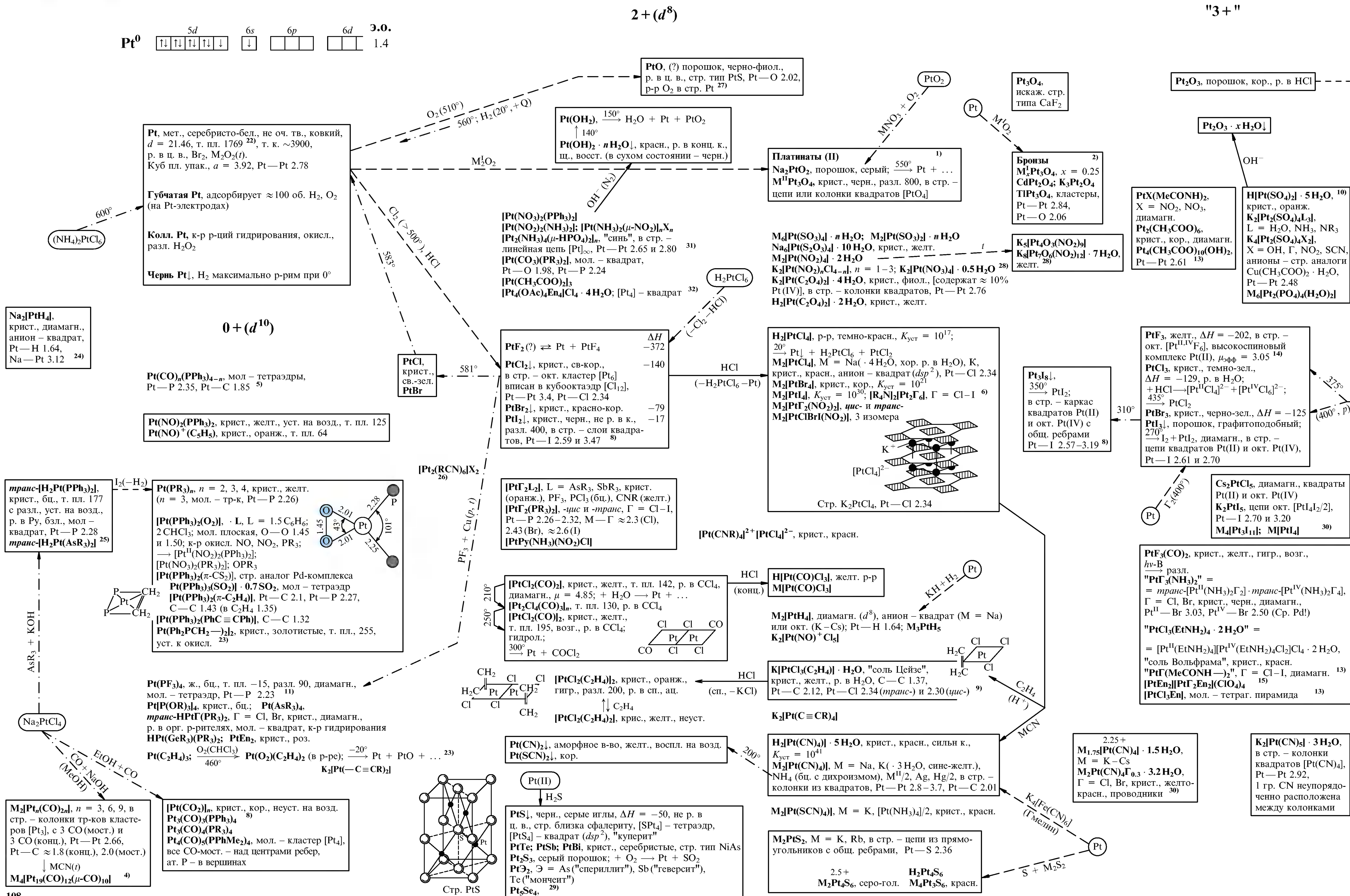


$[PdEn_2]\Gamma_2$ — Γ_2 (HX) → **$[Pd^{II}En_2][Pd^{IV}En_2\Gamma_2]X_4$**, Γ = Cl, Br; X = ClO_4, NO_3 [18)]

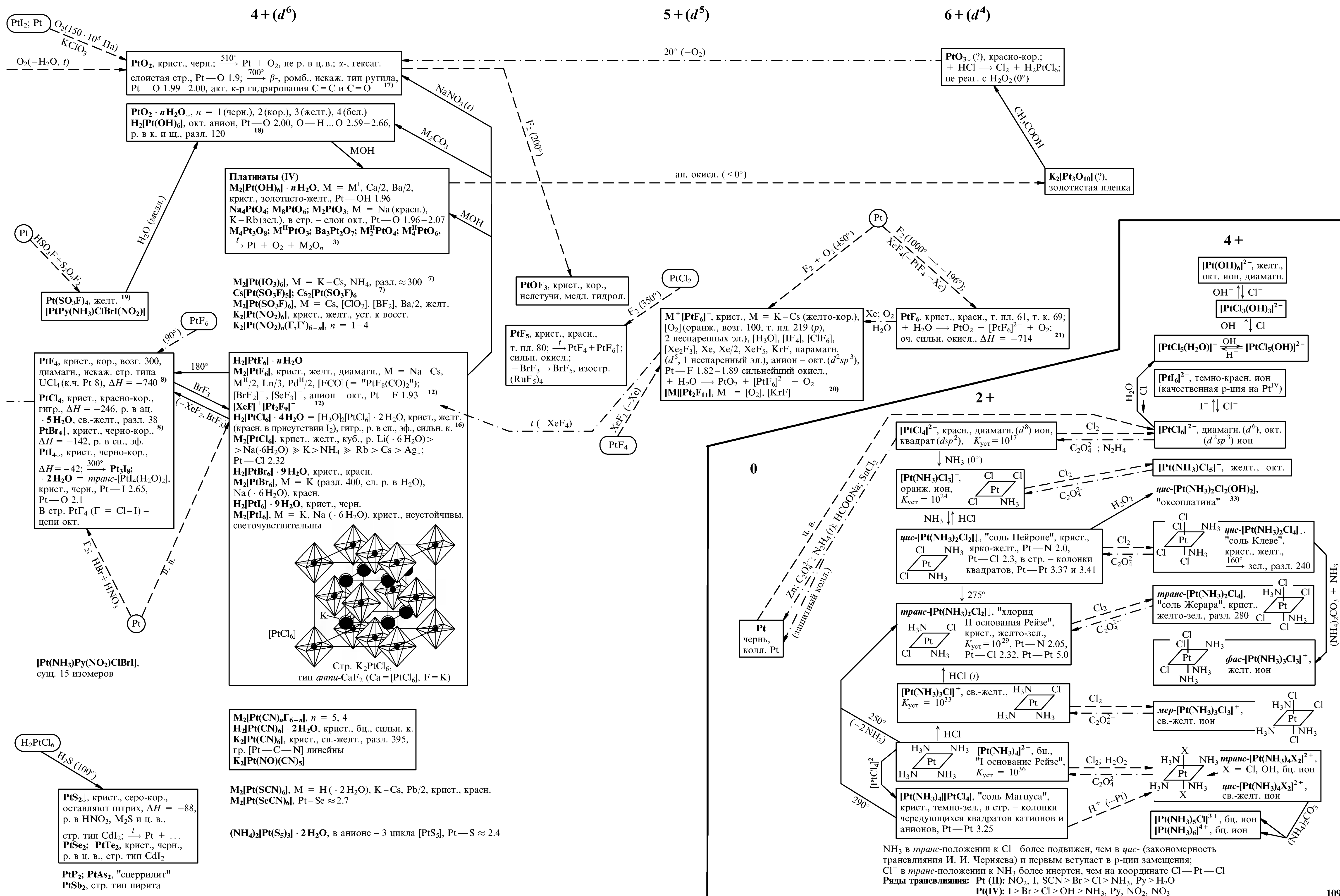


Ряды *транс*-активности лигандов для Pd(II) и Pd(IV) аналогичны рядам Pt(II) и Pt(IV)

ПЛАТИНА



$2+(d^8)$
"3+"
$0+(d^{10})$
Pt^0 5d 6s 6p 6d э.о. 1.4
PtO, (?) порошок, черно-фиол., р. в ц. в., стр. тип PtS, Pt—O 2.02, р-р O_2 в стр. Pt [27)]
O_2 (510°)
560°; H_2 (20°, +Q)
Pt, мет., серебристо-бел., не оч. тв., ковкий, d = 21.46, т. пл. 1769 [22)], т. к. ~3900, р. в ц. в., Br_2, $M_2O_2(t)$. Куб пл. упак., a = 3.92, Pt—Pt 2.78
Губчатая Pt, адсорбирует ≈100 об. H_2, O_2 (на Pt-электродах)
Колл. Pt, к-р р-ций гидрирования, окисл., разл. H_2O_2
Чернь Pt↓, H_2 максимально р-рим при 0°
600°
$(NH_4)_2PtCl_6$
$Pt(OH)_2$, $\xrightarrow{150°}$ H_2O + Pt + PtO_2
↑ 140°
$Pt(OH)_2 \cdot nH_2O$↓, красн., р. в конц. к., щ., восст. (в сухом состоянии – черн.)
OH^- (N_2)
$M^I_2O_2$
PtO_2
MNO_3 + O_2
Платинаты (II) [1)]
Na_2PtO_2, порошок, серый; $\xrightarrow{550°}$ Pt + …
$M^{II}Pt_3O_4$, крист., черн., разл. 800, в стр. – цепи или колонки квадратов $[PtO_4]$
Pt_3O_4, искаж. стр. типа CaF_2
Pt
M^IO_2
Бронзы [2)]
$M^I_xPt_3O_4$, x = 0.25
$CdPt_2O_4$; $K_3Pt_2O_4$
$TlPt_3O_4$, кластеры, Pt—Pt 2.84, Pt—O 2.06
Pt_2O_3, порошок, кор., р. в HCl
$Pt_2O_3 \cdot xH_2O$↓
OH^-
PtX(MeCONH)$_2$, X = NO_2, NO_3, диамагн.
$Pt_2(CH_3COO)_6$, крист., кор., диамагн.
$Pt_4(CH_3COO)_{10}(OH)_2$, Pt—Pt 2.61 [13)]
$H[Pt(SO_4)_2] \cdot 5H_2O$, [10)] крист., оранж.
$K_2[Pt_2(SO_4)_4L_2]$, L = H_2O, NH_3, NR_3
$K_4[Pt_2(SO_4)_4X_2]$, X = OH, Г, NO_2, SCN, анионы – стр. аналоги $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, Pt—Pt 2.48
$M_6[Pt_2(PO_4)_4(H_2O)_2]$
$[Pt(NO_3)_2(PPh_3)_2]$
$[Pt(NO_2)_2(NH_3)_2]$; $[Pt(NH_3)_2(\mu\text{-}NO_2)]_nX_n$
$[Pt_2(NH_3)_4(\mu\text{-}HPO_4)_2]_n$, "синь", в стр. – линейная цепь $[Pt]_\infty$, Pt—Pt 2.65 и 2.80 [31)]
$[Pt(CO_3)(PR_3)_2]$, мол. – квадрат, Pt—O 1.98, Pt—P 2.24
$[Pt(CH_3COO)_2]_3$
$[Pt_4(OAc)_4En_4]Cl_4 \cdot 4H_2O$; $[Pt_4]$ – квадрат [32)]
$M_6[Pt(SO_3)_4] \cdot nH_2O$; $M_2[Pt(SO_3)_2] \cdot nH_2O$
$Na_6[Pt(S_2O_3)_4] \cdot 10H_2O$, крист., желт.
$M_2[Pt(NO_2)_4] \cdot 2H_2O$
$K_2[Pt(NO_2)_nCl_{4-n}]$, n = 1–3; $K_2[Pt(NO_3)_4] \cdot 0.5H_2O$ [28)]
$K_2[Pt(C_2O_4)_2] \cdot 4H_2O$, крист., фиол., [содержат ≈ 10% Pt(IV)], в стр. – колонки квадратов, Pt—Pt 2.76
$H_2[Pt(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$, крист., желт.
t
$K_5[Pt_4O_3(NO_2)_9]$
$K_8[Pt_7O_6(NO_2)_{12}] \cdot 7H_2O$, желт. [28)]
Cl_2 (>500°), HCl
583°
H_2PtCl_6
($-Cl_2$ –HCl)
$Na_2[PtH_4]$, крист., диамагн., анион – квадрат, Pt—H 1.64, Na—Pt 3.12 [24)]
$Pt(CO)_n(PPh_3)_{4-n}$, мол – тетраэдры, Pt—P 2.35, Pt—C 1.85 [5)]
$Pt(NO)_2(PPh_3)_2$, крист., желт., уст. на возд., т. пл. 125
$Pt(NO)^+(C_5H_5)$, крист., оранж., т. пл. 64
PtCl, крист., св.-зел.
PtBr
581°
ΔH
PtF_2(?) ⇄ Pt + PtF_4 −372
$PtCl_2$↓, крист., св-кор., в стр. – окт. кластер $[Pt_6]$ вписан в кубооктаэдр $[Cl_{12}]$, Pt—Pt 3.4, Pt—Cl 2.34 −140
$PtBr_2$↓, крист., красно-кор. −79
PtI_2↓, крист., черн., не р. в к., разл. 400, в стр. – слои квадратов, Pt—I 2.59 и 3.47 [8)] −17
HCl
($-H_2PtCl_6$ –Pt)
$H_2[PtCl_4]$, р-р, темно-красн., $K_{уст}$ = 10^{17};
$\xrightarrow{20°}$ Pt↓ + H_2PtCl_6 + $PtCl_2$
$M_2[PtCl_4]$, M = Na(· 4H_2O, хор. р. в H_2O), K, крист., красн., анион – квадрат (dsp^2), Pt—Cl 2.34
$M_2[PtBr_4]$, крист., кор., $K_{уст}$ = 10^{21}
$M_2[PtI_4]$, $K_{уст}$ = 10^{30}; $[R_4N]_2[Pt_2Г_6]$, Г = Cl–I [6)]
$M_2[PtГ_2(NO_2)_2]$, цис- и транс-
$M_2[PtClBrI(NO_2)]$, 3 изомера
K^+
$[PtCl_4]^{2-}$
Стр. K_2PtCl_4, Pt—Cl 2.34
Pt_3I_8↓, $\xrightarrow{350°}$ PtI_2; в стр. – каркас квадратов Pt(II) и окт. Pt(IV) с общ. ребрами Pt—I 2.57–3.19 [8)]
310°
PtF_3, желт., ΔH = −202, в стр. – окт. $[Pt^{II,IV}F_6]$, высокоспиновый комплекс Pt(II), $\mu_{эфф}$ = 3.05 [14)]
$PtCl_3$, крист., темно-зел., ΔH = −129, р. в H_2O; $\xrightarrow{+HCl}$ $[Pt^{II}Cl_4]^{2-}$ + $[Pt^{IV}Cl_6]^{2-}$; $\xrightarrow{435°}$ $PtCl_2$
$PtBr_3$, крист., черно-зел., ΔH = −125
PtI_3↓, порошок, графитоподобный; $\xrightarrow{270°}$ I_2 + PtI_2, диамагн., в стр. – цепи квадратов Pt(II) и окт. Pt(IV), Pt—I 2.61 и 2.70
375°
(400°, p)
Pt
$Г_2$ (400°)
Cs_2PtCl_5, диамагн., квадраты Pt(II) и окт. Pt(IV)
K_2PtI_5, цепи окт. $[Pt_4I_2/2]$, Pt—I 2.70 и 3.20
$M_4[Pt_3I_{11}]$; $M[PtI_4]$ [30)]
$[Pt_2(RCN)_6]X_2$ [26)]
PF_3 + Cu (p, t)
$[PtГ_2L_2]$, L = AsR_3, SbR_3, крист. (оранж.), PF_3, PCl_3 (бц.), CNR (желт.)
$[PtГ_2(PR_3)_2]$, -цис и -транс, Г = Cl–I, Pt—P 2.26–2.32, M—Г ≈2.3 (Cl), 2.43 (Br), ≈2.6 (I)
$[PtPy(NH_3)(NO_2)Cl]$
$[Pt(CNR)_4]^{2+}[PtCl_4]^{2-}$, крист., красн.
транс-$[H_2Pt(PPh_3)_2]$, крист., бц., т. пл. 177 с разл., уст. на возд., р. в Py, бзл., мол – квадрат, Pt—P 2.28
транс-$[H_2Pt(AsR_3)_2]$ [25)]
I_2 ($-H_2$)
$Pt(PR_3)_n$, n = 2, 3, 4, крист., желт. (n = 3, мол. – тр-к, Pt—P 2.26)
$[Pt(PPh_3)_2(O_2)]$, · L, L = 1.5C_6H_6; 2$CHCl_3$; мол. плоская, O—O 1.45 и 1.50; к-р окисл. NO, NO_2, PR_3; ⟶ $[Pt^{II}(NO_2)_2(PPh_3)_2]$; $[Pt(NO_3)_2(PR_3)_2]$; OPR_3
$[Pt(PPh_3)_2(\pi\text{-}CS_2)]$, стр. аналог Pd-комплекса
$Pt(PPh_3)_3(SO_2)] \cdot 0.7SO_2$, мол – тетраэдр
$[Pt(PPh_3)_2(\pi\text{-}C_2H_4)]$, Pt—C 2.1, Pt—P 2.27, C—C 1.43 (в C_2H_4 1.35)
$[Pt(PPh_3)_2(PhC{\equiv}CPh)]$, C—C 1.32
$[Pt(Ph_2PCH_2—)_2]_2$, крист., золотистые, т. пл., 255, уст. к окисл. [23)]
O 2.01 2.28 P 1.45 43° Pt 101° 2.01 2.25
P CH_2 Pt P CH_2
AsR_3 + KOH
Na_2PtCl_4
EtOH + CO
CO + NaOH (MeOH)
$M_2[Pt_n(CO)_{2n}]$, n = 3, 6, 9, в стр. – колонки тр-ков кластеров $[Pt_3]$, с 3 CO (мост.) и 3 CO (конц.), Pt—Pt 2.66, Pt—C ≈1.8 (конц.), 2.0 (мост.)
↓ MCN(t)
$M_4[Pt_{19}(CO)_{12}(\mu\text{-}CO)_{10}]$ [4)]
$[Pt(CO_2)]_n$, крист., кор., неуст. на возд. [8)]
$Pt_3(CO)_3(PPh_3)_4$
$Pt_3(CO)_4(PR_3)_4$
$Pt_4(CO)_5(PPhMe_2)_4$, мол. – кластер $[Pt_4]$, все CO-мост. – над центрами ребер, ат. P – в вершинах
$Pt(PF_3)_4$, ж., бц., т. пл. −15, разл. 90, диамагн., мол. – тетраэдр, Pt—P 2.23 [11)]
$Pt[P(OR)_3]_4$, крист., бц.; $Pt(AsR_3)_4$,
транс-$HPtГ(PR_3)_2$, Г = Cl, Br, крист., диамагн., р. в орг. р-рителях, мол. – квадрат, к-р гидрирования
$HPt(GeR_3)(PR_3)_2$; $PtEn_2$, крист., роз.
$Pt(C_2H_4)_3$; $\xrightarrow[460°]{O_2(CHCl_3)}$ $Pt(O_2)(C_2H_4)_2$ (в р-ре); $\xrightarrow{-20°}$ Pt + PtO + … [23)]
$K_2[Pt(—C{\equiv}CR)_2]$
$[PtCl_2(CO)_2]$, крист., желт., т. пл. 142, р. в CCl_4, диамагн., μ = 4.85; + H_2O ⟶ Pt + …
$[Pt_2Cl_4(CO)_3]_n$, т. пл. 130, р. в CCl_4
$[PtCl_2(CO)]_2$, крист., желт., т. пл. 195, возг., р. в CCl_4; гидрол.;
$\xrightarrow{300°}$ Pt + $COCl_2$
210°
250°
Cl Cl CO Pt Pt CO Cl Cl
HCl (конц.)
$H[Pt(CO)Cl_3]$, желт. р-р
$M[Pt(CO)Cl_3]$
Pt
KH + H_2
$M_2[PtH_4]$, диамагн. (d^8), анион – квадрат (M = Na) или окт. (K–Cs); Pt—H 1.64; M_3PtH_5
$K_2[Pt(NO)^+Cl_5]$
H_2C Pt Cl Cl H_2C Cl
CH_2 H_2C Cl Pt Cl Pt CH_2 Cl Cl CH_2
$[PtCl_2(C_2H_4)]_2$, крист., оранж., гигр., разл. 200, р. в сп., ац.
↑↓ C_2H_4
$[PtCl_2(C_2H_4)]_2$, крис., желт., неуст.
HCl (сп., −KCl)
$K[PtCl_3(C_2H_4)] \cdot H_2O$, "соль Цейзе", крист., желт., р. в H_2O, C—C 1.37, Pt—C 2.12, Pt—Cl 2.34 (транс-) и 2.30 (цис-) [9)]
C_2H_4 (H^+)
$K_2[Pt(C{\equiv}CR)_4]$
MCN
$Pt(CN)_2$↓, аморфное в-во, желт., воспл. на возд.
$Pt(SCN)_2$↓, кор.
200°
$H_2[Pt(CN)_4] \cdot 5H_2O$, крист., красн., сильн к., $K_{уст}$ = 10^{41}
$M_2[Pt(CN)_4]$, M = Na, K(· 3H_2O, сине-желт.), NH_4 (бц. с дихроизмом), M^{II}/2, Ag, Hg/2, в стр. – колонки из квадратов, Pt—Pt 2.8–3.7, Pt—C 2.01
$M_2[Pt(SCN)_4]$, M = K, $[Pt(NH_3)_4]$/2, крист., красн.
$K_4[Fe(CN)_6]$ (Гмелин)
Pt
S + M_2S_2
M_2PtS_2, M = K, Rb, в стр. – цепи из прямоугольников с общ. ребрами, Pt—S 2.36
2.5+ $M_2Pt_4S_6$, серо-гол.
$H_2Pt_4S_6$ $M_4Pt_3S_6$, красн.
Pt(II)
H_2S
PtS↓, черн., серые иглы, ΔH = −50, не р. в ц. в., стр. близка сфалериту, $[SPt_4]$ – тетраэдр, $[PtS_4]$ – квадрат (dsp^2), "куперит"
PtTe; PtSb; PtBi, крист., серебристые, стр. тип NiAs
Pt_2S_3, серый порошок; + O_2 ⟶ Pt + SO_2
$PtЭ_2$, Э = As ("сперриллит"), Sb ("геверсит"), Te ("мончеит")
Pt_5Se_4, [29)]
S Pt
Стр. PtS
2.25+
$M_{1.75}[Pt(CN)_4] \cdot 1.5H_2O$, M = K–Cs
$M_2Pt(CN)_4Г_{0.3} \cdot 3.2H_2O$, Г = Cl, Br, крист., желто-красн., проводники [30)]
$K_2[Pt(CN)_5] \cdot 3H_2O$, в стр. – колонки квадратов $[Pt(CN)_4]$, Pt—Pt 2.92, 1 гр. CN неупорядоченно расположена между колонками
$PtF_3(CO)_2$, крист., желт., гигр., возг., $\xrightarrow{h\nu\text{-}B}$ разл.
"$PtГ_3(NH_3)_2$" = = транс-$[Pt^{II}(NH_3)_2Г_2]$ · транс-$[Pt^{IV}(NH_3)_2Г_4]$, Г = Cl, Br, крист., черн., диамагн., Pt^{II}—Br 3.03, Pt^{IV}—Br 2.50 (Ср. Pd!)
"$PtCl_3(EtNH_2)_4 \cdot 2H_2O$" = = $[Pt^{II}(EtNH_2)_4][Pt^{IV}(EtNH_2)_4Cl_2]Cl_4 \cdot 2H_2O$, "соль Вольфрама", крист., красн.
"$PtГ(MeCONH—)_2$", Г = Cl–I, диамагн. [13)]
$[PtEn_2][PtГ_2En_2](ClO_4)_4$ [15)]
$[PtCl_3En]$, мол. – тетраг. пирамида [13)]



$4+(d^6)$
$5+(d^5)$
$6+(d^4)$
PtI_2; Pt
$O_2(150\cdot10^5$ Па)
$KClO_3$
$O_2(-H_2O, t)$
PtO_2, крист., черн.; $\xrightarrow{510°}$ Pt + O_2, не р. в ц.в.; α-, гексаг. слоистая стр., Pt—O 1.9; $\xrightarrow{700°}$ β-, ромб., искаж. тип рутила, Pt—O 1.99–2.00, акт. к-р гидрирования C=C и C=O [17]
20° $(-O_2)$
PtO_3↓ (?), красно-кор.; + HCl ⟶ Cl_2 + H_2PtCl_6; не реаг. с H_2O_2 (0°)
$NaNO_3(t)$
F_2 (200°)
CH_3COOH
$PtO_2\cdot nH_2O$↓, n = 1 (черн.), 2 (кор.), 3 (желт.), 4 (бел.)
$H_2[Pt(OH)_6]$, окт. анион, Pt—O 2.00, O—H ... O 2.59–2.66, р. в к. и щ., разл. 120 [18]
M_2CO_3
MOH
Платинаты (IV)
$M_2[Pt(OH)_6]\cdot nH_2O$, M = M^I, Ca/2, Ba/2, крист., золотисто-желт., Pt—OH 1.96
Na_4PtO_4; M_8PtO_6; M_2PtO_3, M = Na (красн.), K–Rb (зел.), в стр. – слои окт., Pt—O 1.96–2.07
$M_4Pt_3O_8$; $M^{II}PtO_3$; $Ba_3Pt_2O_7$; $M_2^{II}PtO_4$; $M_4^{II}PtO_6$, $\xrightarrow{t}$ Pt + O_2 + M_2O_n [3]
ан. окисл. (< 0°)
$K_2[Pt_3O_{10}]$ (?), золотистая пленка
MOH
H_2O (медл.)
Pt
$HSO_3F+S_2O_6F_2$
$Pt(SO_3F)_4$, желт. [19]
$[PtPy(NH_3)ClBrI(NO_2)]$
$M_2[Pt(IO_3)_6]$, M = K–Cs, NH_4, разл. ≈ 300 [7]
$Cs[Pt(SO_3F)_5]$; $Cs_2[Pt(SO_3F)_6]$ [7]
$M_2[Pt(SO_3F)_6]$, M = Cs, $[ClO_2]$, $[BF_2]$, Ba/2, желт.
$K_2[Pt(NO_2)_6]$, крист., желт., уст. к восст.
$K_2[Pt(NO_2)_n(Г,Г')_{6-n}]$, n = 1–4
$PtOF_3$, крист., кор., нелетучи, медл. гидрол.
Pt
F_2+O_2 (450°)
F_2 (1000° ⟶ –196°); $XeF_4(-PtF_4-Xe)$
$PtCl_2$
F_2 (350°)
$M^+[PtF_6]^-$, крист., M = K–Cs (желто-кор.), $[O_2]$ (оранж., возг. 100, т. пл. 219 (p), 2 неспаренных эл.), $[H_3O]$, $[IF_4]$, $[ClF_6]$, $[Xe_2F_3]$, Xe, Xe/2, XeF_5, KrF, парамагн. (d^5, 1 неспаренный эл.), анион – окт. (d^2sp^3), Pt—F 1.82–1.89 сильнейший окисл., + H_2O ⟶ PtO_2 + $[PtF_6]^{2-}$ + O_2
$[M][Pt_2F_{11}]$, M = $[O_2]$, [KrF] [20]
Xe; O_2
H_2O
PtF_6, крист., красн., т. пл. 61, т. к. 69; + H_2O ⟶ PtO_2 + $[PtF_6]^{2-}$ + O_2; оч. сильн. окисл., ΔH = –714 [21]
PtF_6
(90°)
180°
BrF_3
$(-XeF_2, BrF_3)$
PtF_5, крист., красн., т. пл. 80; $\xrightarrow{t}$ PtF_4 + PtF_6↑; сильн. окисл.; + BrF_3 ⟶ BrF_5, изостр. $(RuF_5)_4$
t $(-XeF_4)$
XeF_2 (–Xe)
PtF_4
PtF_4, крист., кор., возг. 300, диамагн., искаж. стр. типа UCl_4 (к.ч. Pt 8), ΔH = –740 [8]
$PtCl_4$, крист., красно-кор., гигр., ΔH = –246, р. в ац. · **$5H_2O$**, св.-желт., разл. 38
$PtBr_4$↓, крист., черно-кор., ΔH = –142, р. в сп., эф. [8]
PtI_4↓, крист., черно-кор., ΔH = –42; $\xrightarrow{300°}$ **Pt_3I_8**; · **$2H_2O$** = *транс*-$[PtI_4(H_2O)_2]$, крист., черн., Pt—I 2.65, Pt—O 2.1
В стр. $PtГ_4$ (Г = Cl–I) – цепи окт.
$H_2[PtF_6]\cdot nH_2O$
$M_2[PtF_6]$, крист., желт., диамагн., M = Na–Cs, M^{II}/2, Ln/3, Pd^{II}/2, [FCO] (= "$PtF_8(CO)_2$"); $[BrF_2]^+$, $[SeF_3]^+$, анион – окт., Pt—F 1.93 [12]
$[XeF]^+[Pt_2F_9]^-$ [12]
$H_2[PtCl_6]\cdot4H_2O$ = $[H_3O]_2[PtCl_6]\cdot2H_2O$, крист., желт. (красн. в присутствии I_2), гигр., р. в сп., эф., сильн. к. [16]
$M_2[PtCl_6]$, крист., желт., куб., р. Li(·6H_2O) > > Na(·6H_2O) ≫ K > NH_4 ≫ Rb > Cs > Ag↓; Pt—Cl 2.32
$H_2[PtBr_6]\cdot9H_2O$, крист., красн.
$M_2[PtBr_6]$, M = K (разл. 400, сл. р. в H_2O), Na (·6H_2O), красн.
$H_2[PtI_6]\cdot9H_2O$, крист., черн.
$M_2[PtI_6]$, M = K, Na (·6H_2O), крист., неустойчивы, светочувствительны
K
$[PtCl_6]$
Стр. K_2PtCl_6, тип *анти*-CaF_2 (Ca = $[PtCl_6]$, F = K)
$Г_2$; HBr + HNO_3
ц. в.
Pt
$[Pt(NH_3)Py(NO_2)ClBrI]$, сущ. 15 изомеров
$M_2[Pt(CN)_nГ_{6-n}]$, n = 5, 4
$H_2[Pt(CN)_6]\cdot2H_2O$, крист., бц., сильн. к.
$K_2[Pt(CN)_6]$, крист., св.-желт., разл. 395, гр. [Pt—C—N] линейны
$K_2[Pt(NO)(CN)_5]$
$M_2[Pt(SCN)_6]$, M = H (·2H_2O), K–Cs, Pb/2, крист., красн.
$M_2[Pt(SeCN)_6]$, Pt–Se ≈ 2.7
$(NH_4)_2[Pt(S_5)_3]\cdot2H_2O$, в анионе – 3 цикла $[PtS_5]$, Pt—S ≈ 2.4
H_2PtCl_6
H_2S (100°)
PtS_2↓, крист., серо-кор., оставляют штрих, ΔH = –88, р. в HNO_3, M_2S и ц. в., стр. тип CdI_2; $\xrightarrow{t}$ Pt + ...
$PtSe_2$; $PtTe_2$, крист., черн., р. в ц. в., стр. тип CdI_2
PtP_2; $PtAs_2$, "сперрилит"
$PtSb_2$, стр. тип пирита
4+
$[Pt(OH)_6]^{2-}$, желт., окт. ион, диамагн.
OH^- ⇅ Cl^-
$[PtCl_3(OH)_3]^{2-}$
OH^- ⇅ Cl^-
$[PtCl_5(H_2O)]^-$ $\underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}}$ **$[PtCl_5(OH)]^{2-}$**
H_2O
Cl^-
$[PtI_6]^{2-}$, темно-красн. ион (качественная р-ция на Pt^{IV})
I^- ⇅ Cl^-
$[PtCl_6]^{2-}$, диамагн. (d^6), окт. (d^2sp^3) ион
2+
0
$[PtCl_4]^{2-}$, красн., диамагн. (d^8) ион, квадрат (dsp^2), $K_{уст}$ = 10^{17}
Cl_2
$C_2O_4^{2-}$; N_2H_4
NH_3 (0°)
$[Pt(NH_3)Cl_3]^-$, оранж. ион, $K_{уст}$ = 10^{24}
Cl_2
$C_2O_4^{2-}$
$[Pt(NH_3)Cl_5]^-$, желт., окт.
H_2O_2
цис-$[Pt(NH_3)_2Cl_2(OH)_2]$, "оксоплатина" [33]
NH_3 ⇅ HCl
цис-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$↓, "соль Пейроне", крист., ярко-желт., Pt—N 2.0, Pt—Cl 2.3, в стр. – колонки квадратов, Pt—Pt 3.37 и 3.41
Cl_2
$C_2O_4^{2-}$
цис-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$↓, "соль Клеве", крист., желт., $\xrightarrow{160°}$ зел., разл. 240
$(NH_4)_2CO_3$ + NH_3
↓ 275°
транс-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$↓, "хлорид II основания Рейзе", крист., желто-зел., $K_{уст}$ = 10^{29}, Pt—N 2.05, Pt—Cl 2.32, Pt—Pt 5.0
Cl_2
$C_2O_4^{2-}$
транс-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$, "соль Жерара", крист., желто-зел., разл. 280
фас-$[Pt(NH_3)_3Cl_3]^+$, желт. ион
HCl (t)
$[Pt(NH_3)_3Cl]^+$, св.-желт., $K_{уст}$ = 10^{33}
Cl_2
$C_2O_4^{2-}$
мер-$[Pt(NH_3)_3Cl_3]^+$, св.-желт. ион
↑ HCl
250°
$(-2NH_3)$
$[PtCl_4]^{2-}$
290°
$[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, бц., "I основание Рейзе", $K_{уст}$ = 10^{36}
Cl_2; H_2O_2
$C_2O_4^{2-}$
транс-$[Pt(NH_3)_4X_2]^{2+}$, X = Cl, OH, бц. ион
цис-$[Pt(NH_3)_4X_2]^{2+}$, св.-желт. ион
$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$, "соль Магнуса", крист., темно-зел., в стр. – колонки чередующихся квадратов катионов и анионов, Pt—Pt 3.25
H^+ (–Pt)
$[Pt(NH_3)_5Cl]^{3+}$, бц. ион
$[Pt(NH_3)_6]^{4+}$, бц. ион
$(NH_4)_2CO_3$
ц. в.
Zn; $C_2O_4^{2-}$; N_2H_4 (t); HCOONa; $SnCl_2$
(защитный колл.)
Pt чернь, колл. Pt
Pt; Cl; NH_3; H_3N; X
NH_3 в *транс*-положении к Cl^- более подвижен, чем в *цис*- (закономерность трансвлияния И. И. Черняева) и первым вступает в р-ции замещения;
Cl^- в *транс*-положении к NH_3 более инертен, чем на координате Cl—Pt—Cl
Ряды трансвлияния: Pt (II): NO_2, I, SCN > Br > Cl > NH_3, Py > H_2O
Pt(IV): I > Br > Cl > OH > NH_3, Py, NO_2, NO_3

ИНЕРТНЫЕ ГАЗЫ

						э.о.
		1s				
Гелий	He^0	↓↑				4.5
		2s	2p			
Неон	Ne^0	↓↑	↓↑↓↑↓↑			4.0
		3s	3p			
Аргон	Ar^0	↓↑	↓↑↓↑↓↑			2.9
		4s	4p	4d		
Криптон	Kr^0	↓↑	↓↑↓↑↓↑	□□□		2.6
		5s	5p	5d		
Ксенон	Xe^0	↓↑	↓↑↓↑↓↑	□□□		2.25
		6s	6p	6d		
Радон	Rn^0	↓↑	↓↑↓↑↓↑	□□□		2.0

1+

2+

Образование Rn при радиоактивном распаде:

$^{232}_{90}Th \xrightarrow{\alpha} \cdots ^{220}_{86}$**Rn** ("Th Em", "торон") $\xrightarrow{\alpha} \cdots$ 54.5 с.

$^{235}_{92}U \xrightarrow{\alpha} \cdots ^{219}_{86}$**Rn** ("Ac Em", "актинон") $\xrightarrow{\alpha} \cdots$ 3.92 с.

$^{238}_{92}U \xrightarrow{\alpha} \cdots ^{222}_{86}$**Rn** ("Ra Em") $\xrightarrow{\alpha} \cdots$ 3.82 сут.

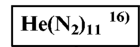
$\cdots ^{218}_{85}At \xrightarrow{\beta} ^{218}_{86}$**Rn** ("At Em") $\xrightarrow{\alpha} \cdots$ 0.019 с.

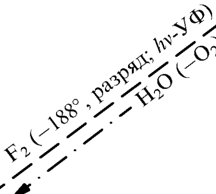
Образование He и Ar в минералах U и K:

$^{238}_{92}U \longrightarrow \cdots \longrightarrow 8\alpha + 6\beta + ^{206}_{82}Pb$;

$\downarrow +8e$

8 $^{4}_{2}$**He**





B(OTeF$_5$)$_3$

Kr[OTeF$_5$]$_2$, неуст. 18)

KrF$_2$, крист., бц., возг. < 0, взр., разл. ≈0, ΔH = + 22, окисл. акт. > XeF_n (+NF_3 → $[NF_4]^+$), донорная акт. в отношении F^-: $XeF_6 > XeF_2 > KrF_2 \gg XeF_4$; р. в HF и BrF_5; в стр. – слои линейных мол., Kr—F 1.89

· **XeF$_6$**, т. пл. 40 с разл.; р. в BrF_5 11)

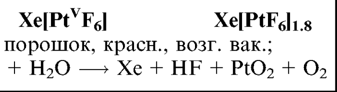
↓ ЭF_n

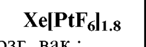
[Kr$_2$F$_3$]$^+$[ЭF$_6$]$^-$, Э = As, Sb, Nb, Ta, U, Np, Pu, Am, крист., бц. 1)

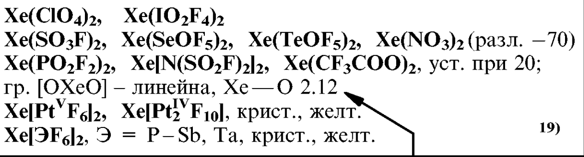
↓ 25° (−Kr −F$_2$)

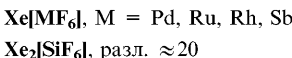
[KrF]$^+$[ЭF$_6$]$_x$, Э = As, Sb, Au, Rh, Ru, Pt, крист., уст.

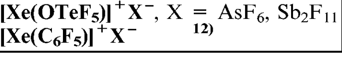
[FKrL]$^+$X$^-$, L = MCN 14)











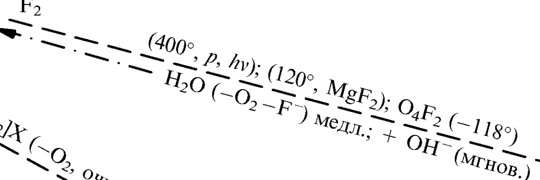
HX

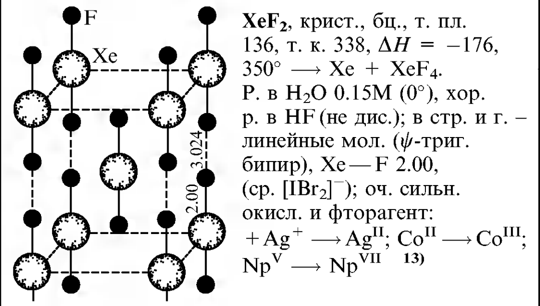
(300°, 2·10^7 Па); hν

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
	г., бц., в разряде излучают					
	желт.	оранж.	красн.	зел.-фиол.	фиол.	бел. свет
Содержание в атм. (%об.·10^4)	5.24	18.2	9340	11.4	0.087	6·10^{-14}
т. пл.	−269.7	−248.6	−189.4	−157.3	−111.9	−71.0
т. к.	−268.9	−245.9	−185.8	−153.2	−108.1	−61.9
d (при т. к.)	0.126	1.20	1.40	2.60	3.06	4.40
р. в H$_2$O (% об.) при 0°	0.008	0.010	0.034	—	30	51 хор. р. в орг. р-рителях
	куб. пл. упак.					
a = 4.42 (p = 125·10^5) ↓ −258°		4.52	5.43	5.69 ↓ −247°	6.24 ↓	—
	гексаг. пл. упак.					
a =	3.47	3.14	—	4.00	4.34	
c =	5.54	5.14	—	6.53	7.09 13)	
(p = 130·10^5) ↑ −270° куб. (тип α-Fe) a = 4.11 (p = 30·10^5)						

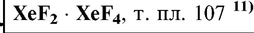
H$_2$O; n-C$_6$H$_4$(OH)$_2$

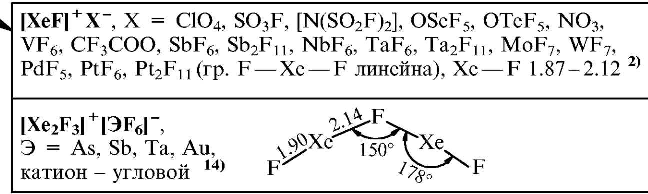
Клатратные соединения включения	$p_Э$ при синтезе (Па · 10^{-6})	т. разл. (p = 10^5)
Э · **5.75 H$_2$O** (8: 46), Э = Ne	300	—
Ar	150	−42.8
Kr	15	−28
Xe	~1	−4
Rn	~1	—
Э · **3n-C$_6$H$_4$(OH)$_2$**, Э = Ar, Kr, Xe (гидрохинон)		

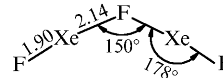




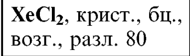
F$_2$

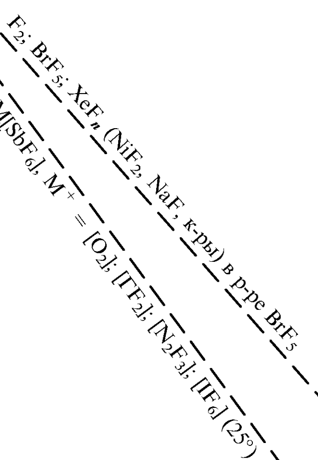


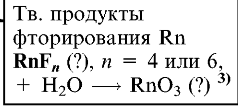




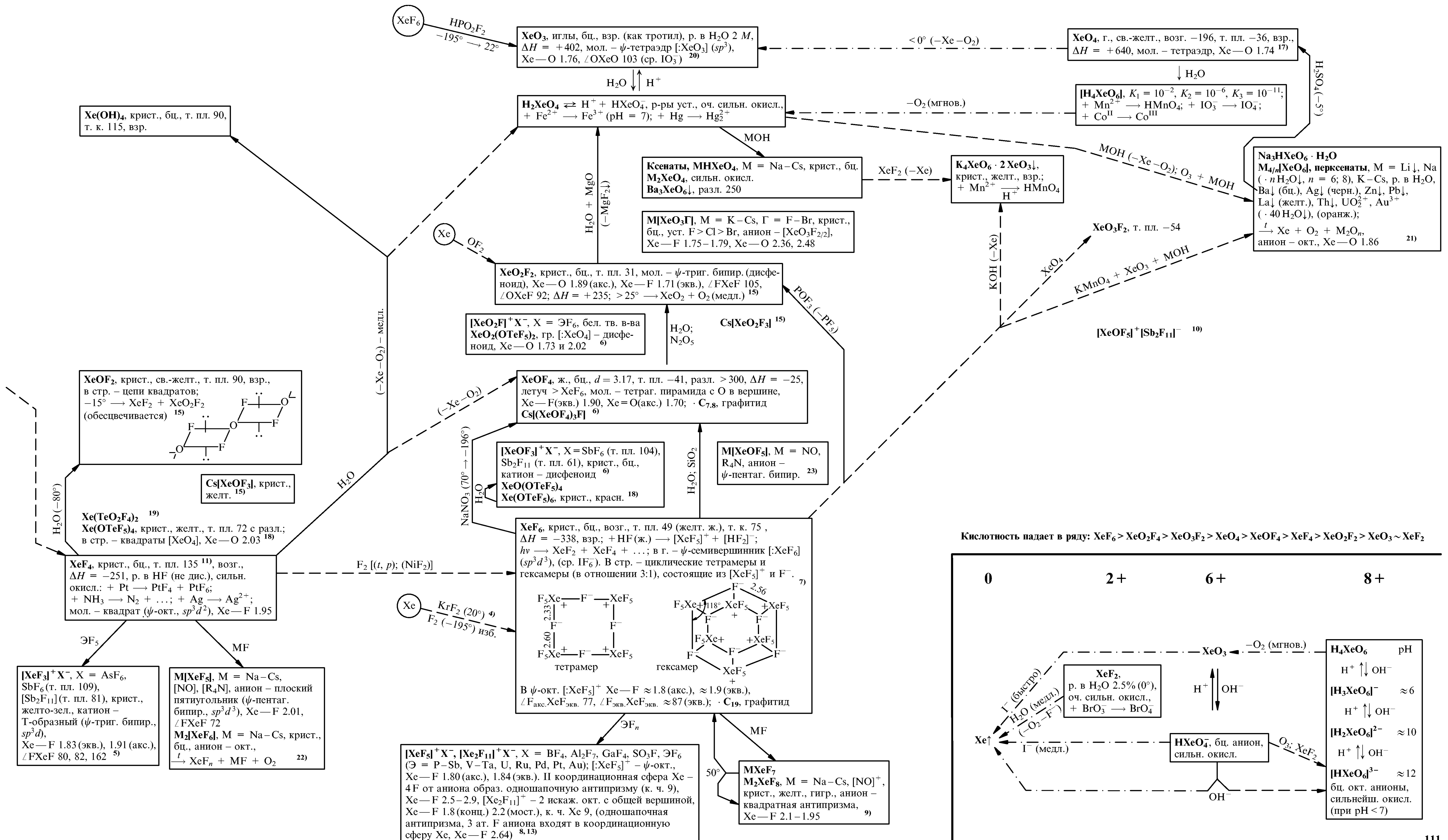
CCl$_4$ (hν-УФ)







4+ **6+** **8+**



XeF_6
HPO_2F_2, $-195° \longrightarrow 22°$
XeO_3, иглы, бц., взр. (как тротил), р. в H_2O 2 M, $\Delta H = +402$, мол. – ψ-тетраэдр [:XeO_3] (sp^3), Xe—O 1.76, ∠OXeO 103 (ср. IO_3^-) [20]
< 0° (–Xe –O_2)
XeO_4, г., св.-желт., возг. –196, т. пл. –36, взр., $\Delta H = +640$, мол. – тетраэдр, Xe—O 1.74 [17]
H_2O H^+
H_2O
[H_4XeO_6], $K_1 = 10^{-2}$, $K_2 = 10^{-6}$, $K_3 = 10^{-11}$; + $Mn^{2+} \longrightarrow HMnO_4$; + $IO_3^- \longrightarrow IO_4^-$; + $Co^{II} \longrightarrow Co^{III}$
H_2SO_4 (–5°)
H_2XeO_4 ⇄ H^+ + $HXeO_4^-$, р-ры уст., оч. сильн. окисл., + $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$ (pH = 7); + Hg ⟶ Hg_2^{2+}
–O_2 (мгнов.)
Xe(OH)$_4$, крист., бц., т. пл. 90, т. к. 115, взр.
MOH
Ксенаты, $MHXeO_4$, M = Na–Cs, крист., бц. **M_2XeO_4**, сильн. окисл. **Ba_3XeO_6**↓, разл. 250
XeF_2 (–Xe)
$K_4XeO_6 \cdot 2XeO_3$↓, крист., желт., взр.; + $Mn^{2+} \xrightarrow{H^+} HMnO_4$
MOH (–Xe –O_2); O_3 + MOH
$Na_3HXeO_6 \cdot H_2O$
$M_{4/n}[XeO_6]$, перксенаты, M = Li↓, Na (· nH_2O↓, n = 6; 8), K–Cs, р. в H_2O, Ba↓ (бц.), Ag↓ (черн.), Zn↓, Pb↓, La↓ (желт.), Th↓, UO_2^{2+}, Au^{3+} (· 40 H_2O↓), (оранж.); $\xrightarrow{t}$ Xe + O_2 + M_2O_n, анион – окт., Xe—O 1.86 [21]
H_2O + MgO (–MgF_2↓)
M[$XeO_3\Gamma$], M = K–Cs, Γ = F–Br, крист., бц., уст. F > Cl > Br, анион – [$XeO_3F_{2/2}$], Xe—F 1.75–1.79, Xe—O 2.36, 2.48
KOH (–Xe)
XeO_3F_2, т. пл. –54
XeO_4
KMnO$_4$ + XeO_3 + MOH
Xe
OF_2
XeO_2F_2, крист., бц., т. пл. 31, мол. – ψ-триг. бипир. (дисфеноид), Xe—O 1.89 (акс.), Xe—F 1.71 (экв.), ∠FXeF 105, ∠OXeF 92; $\Delta H = +235$; > 25° ⟶ XeO_2 + O_2 (медл.) [15]
POF_3 (–PF_5)
(–Xe –O_2) – медл.
[XeO_2F]$^+$X$^-$, X = ЭF_6, бел. тв. в-ва **$XeO_2(OTeF_5)_2$**, гр. [:XeO_4] – дисфеноид, Xe—O 1.73 и 2.02 [6]
H_2O; N_2O_5
Cs[XeO_2F_3] [15]
[$XeOF_5$]$^+$[Sb_2F_{11}]$^-$ [10]
$XeOF_2$, крист., св.-желт., т. пл. 90, взр., в стр. – цепи квадратов; –15° ⟶ XeF_2 + XeO_2F_2 (обесцвечивается) [15]
(–Xe –O_2)
$XeOF_4$, ж., бц., d = 3.17, т. пл. –41, разл. > 300, $\Delta H = -25$, летуч > XeF_6, мол. – тетраг. пирамида с O в вершине, Xe—F(экв.) 1.90, Xe=O(акс.) 1.70; · $C_{7.8}$, графитид **Cs[$(XeOF_4)_3F$]** [6]
$NaNO_3$ (70° ⟶ –196°)
H_2O
[$XeOF_3$]$^+$X$^-$, X = SbF_6 (т. пл. 104), Sb_2F_{11} (т. пл. 61), крист., бц., катион – дисфеноид [6] **XeO(OTeF$_5$)$_4$** **Xe(OTeF$_5$)$_6$**, крист., красн. [18]
H_2O; SiO_2
M[$XeOF_5$], M = NO, R_4N, анион – ψ-пентаг. бипир. [23]
Cs[$XeOF_5$], крист., желт. [15]
H_2O (–80°)
H_2O
Xe(TeO$_2$F$_4$)$_2$ [19]
Xe(OTeF$_5$)$_4$, крист., желт., т. пл. 72 с разл.; в стр. – квадраты [XeO_4], Xe—O 2.03 [18]
XeF_6, крист., бц., возг., т. пл. 49 (желт. ж.), т. к. 75, $\Delta H = -338$, взр.; + HF (ж.) ⟶ [XeF_5]$^+$ + [HF_2]$^-$; $h\nu$ ⟶ XeF_2 + XeF_4 + …; в г. – ψ-семивершинник [:XeF_6] (sp^3d^3), (ср. IF_6^-). В стр. – циклические тетрамеры и гексамеры (в отношении 3:1), состоящие из [XeF_5]$^+$ и F^-. [7]
тетрамер
гексамер
В ψ-окт. [:XeF_5]$^+$ Xe—F ≈ 1.8 (акс.), ≈ 1.9 (экв.), ∠$F_{акс}XeF_{экв}$ 77, ∠$F_{экв}XeF_{экв}$ ≈ 87 (экв.); · C_{19}, графитид
Кислотность падает в ряду: XeF_6 > XeO_2F_4 > XeO_3F_2 > XeO_4 > $XeOF_4$ > XeF_4 > XeO_2F_2 > XeO_3 ~ XeF_2
XeF_4, крист., бц., т. пл. 135 [11], возг., $\Delta H = -251$, р. в HF (не дис.), сильн. окисл.: + Pt ⟶ PtF_4 + PtF_6; + NH_3 ⟶ N_2 + …; + Ag ⟶ Ag^{2+}; мол. – квадрат (ψ-окт., sp^3d^2), Xe—F 1.95
F_2 [(t, p); (NiF_2)]
Xe
KrF_2 (20°) [4]
F_2 (–195°) изб.
ЭF_5
MF
[XeF_3]$^+$X$^-$, X = AsF_6, SbF_6 (т. пл. 109), [Sb_2F_{11}] (т. пл. 81), крист., желто-зел., катион – T-образный (ψ-триг. бипир., sp^3d), Xe—F 1.83 (экв.), 1.91 (акс.), ∠FXeF 80, 82, 162 [5]
M[XeF_5], M = Na–Cs, [NO], [R_4N], анион – плоский пятиугольник (ψ-пентаг. бипир., sp^3d^3), Xe—F 2.01, ∠FXeF 72 **$M_2[XeF_6]$**, M = Na–Cs, крист., бц., анион – окт., $\xrightarrow{t}$ XeF_n + MF + O_2 [22]
ЭF_n
MF
50°
[XeF_5]$^+$X$^-$, [Xe_2F_{11}]$^+$X$^-$, X = BF_4, Al_2F_7, GaF_4, SO_3F, ЭF_6 (Э = P–Sb, V–Ta, U, Ru, Pd, Pt, Au); [:XeF_5]$^+$ – ψ-окт., Xe—F 1.80 (акс.), 1.84 (экв.). II координационная сфера Xe – 4 F от аниона образ. одношапочную антипризму (к. ч. 9), Xe—F 2.5–2.9, [Xe_2F_{11}]$^+$ – 2 искаж. окт. с общей вершиной, Xe—F 1.8 (конц.) 2.2 (мост.), к. ч. Xe 9, (одношапочная антипризма, 3 ат. F аниона входят в координационную сферу Xe, Xe—F 2.64) [8, 13]
$MXeF_7$ **M_2XeF_8**, M = Na–Cs, [NO]$^+$, крист., желт., гигр., анион – квадратная антипризма, Xe—F 2.1–1.95 [9]
0
2+
6+
8+
XeO_3
–O_2 (мгнов.)
H_4XeO_6 pH
XeF_2, р. в H_2O 2.5% (0°), оч. сильн. окисл., + BrO_3^- ⟶ BrO_4^-
H^+ OH^-
[H_3XeO_6]$^-$ ≈ 6
[H_2XeO_6]$^{2-}$ ≈ 10
[$HXeO_6$]$^{3-}$ ≈ 12
бц. окт. анионы, сильнейш. окисл. (при pH < 7)
I^- (быстро)
H_2O (медл.)
(–O_2 –F^-)
Xe↑
I^- (медл.)
$HXeO_4^-$, бц. анион, сильн. окисл.
O_3; XeF_2
OH^-

ВАЛЕНТНЫЕ СОСТОЯНИЯ (ТИПЫ ГИБРИДИЗАЦИИ) И КООРДИНАЦИОННЫЕ МНОГОГРАННИКИ ЦЕНТРАЛЬНОГО АТОМА

(E – локализованная пара эл.)

Число эл. пар	Валентное состояние, валентный угол	Тип молекулы или иона	К. Ч.	Пространственная конфигурация	Примеры
2	***sp***, 180° $7s5f$, 180°	AX_2	2 2	линейная (гантель)	$Be\Gamma_2$, Γ = F – I (г.), CO_2, N_2O, $[NO_2]^+$ $\boldsymbol{d^{10}}$: $ZnCl_2$ (г.), $HgCl_2$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $\boldsymbol{d^0}$: $[UO_2]^{2+}$, $[NpO_2]^{2+}$, $[PuO_2]^{2+}$
2	$\boldsymbol{p^2}$, 90°	AX_2	2	угловая	H_2S, H_2Se, $[TlCl_2]^-$
3	$\boldsymbol{sp^2}$, 120° $\boldsymbol{d^2s}$, 120°	AX_3	3	плоский тр-к	$K[BeF_3]$ (г.), $B\Gamma_3$, $[BO_3]^{3-}$, B_2Cl_4, $[CO_3]^{2-}$, C_2H_4, $[NO_3]^-$, SO_3 (г.), $[O(HgCl)_3]^+$; $\boldsymbol{d^{10}}$: $[HgI_3]^-$ $\boldsymbol{d^6}$: $[FeO_3]^{4-}$ $\boldsymbol{d^0}$: $Sc\Gamma_3$ (г.)
		AX_2E	2	угловая (ψ-тр-к)	$Sn\Gamma_2$ (г.), $[NO_2]^-$, N_2F_2, O_3, SO_2 (г.), $ClO_2{}^+$
3	$\boldsymbol{p^3}$, 90°	AX_3	3	триг. пирамида	PH_3, AsF_3 (г.)
4	$\boldsymbol{sp^3}$, ≈109° 28′	AX_4	4	тетраэдр	$[Be(H_2O)_4]^{2+}$, $[OBe_4]$ в мол. $Be_4O(OAc)_6$; $[BF_4]^-$, $[AlCl_4]^-$, CH_4, $[SiO_4]^{4-}$, NOF_3, $[SO_4]^{2-}$, $[ClO_4]^-$ $\boldsymbol{d^{10}}$: $Ni(CO)_4$, $[Cu(CN)_4]^{3-}$, $[Zn(CN)_4]^{2-}$, $[GaH_4]^-$, $GeCl_4$, $[AsO_4]^{3-}$, $[SeO_4]^{2-}$, $[BrO_4]^-$, XeO_4 $\boldsymbol{d^9}$: $Co(CO)_3(NO)$, $Cs_2[CuCl_4]$ $\boldsymbol{d^8}$: $[Fe(CO)_2(NO)_2]$, $[Co(CO)_4]^-$, $[NiCl_4]^{2-}$ $\boldsymbol{d^7}$: $[Mn(CO)(NO)_3]$, $[CoCl_4]^{2-}$ $\boldsymbol{d^6}$: $[FeCl_4]^{2-}$; $\boldsymbol{d^5}$: $[MnCl_4]^{2-}$; $\boldsymbol{d^3}$: $[FeO_4]^{3-}$
	$\boldsymbol{sp^3}$, ≈ 103°	AX_3E	3	триг. пирамида (ψ-тетраэдр)	NH_3, NF_3, N_2F_4, $[AsO_3]^{3-}$, $[H_3O]^+$, $SOCl_2$, $[SO_3]^{2-}$, $[Se_n]$, $[SeO_3]^{2-}$, $[IO_3]^-$, $[BrO_3]^-$, XeO_3
	$\boldsymbol{sp^3}$, ≈ 103°	AX_2E_2	2	угловая (ψ-тетраэдр)	H_2O, OF_2, $[S_n]$, SCl_2, $Te\Gamma_2$, $[ClF_2]^+$, $[ClO_2]^-$, XeO_2
	$\boldsymbol{d^3s}$, 109° 28′	AX_4	4	тетраэдр	$\boldsymbol{d^2}$: $Cr(OC_4H_9\text{-}t)_4$, $[MnO_4]^{3-}$, $[FeO_4]^{2-}$ $\boldsymbol{d^1}$: VCl_4, $[CrO_4]^{3-}$, $[MnO_4]^{2-}$, $[RuO_4]^-$ $\boldsymbol{d^0}$: $TiCl_4$, $[VO_4]^{3-}$, $[CrO_4]^{2-}$, $[MnO_4]^-$, OsO_4
	$\boldsymbol{dsp^2}$, 90°	AX_4	4	квадрат	$\boldsymbol{d^8}$: $[Co(CN)_4]^{3-}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[PtCl_4]^{2-}$, CuO, $[Au(OH)_4]^-$
5	$\boldsymbol{sp^3d}$, 120° (экв.), 90° (акс.)	AX_5	5	триг. бипир.	$AlH_3 \cdot 2NR_3$, $[SnCl_5]^-$, PF_5 (г.), SOF_4, $[IO_5]^{3-}$, ClO_2F_3
		AX_5	5	тетраг. пирамида	$[InCl_5]^{2-}$
		AX_4E	4	дисфеноид (ψ-триг. бипир.)	$[PBr_4]^-$, $[SbF_4]^-$, SF_4, $TeCl_4$, $[\Gamma O_2F_2]^-$, $[\Gamma F_4]^+$, ΓOF_3, XeO_2F_2 (2F-акс), XeO_3F
		AX_3E_2	3	Т-образная (ψ-триг. бипир.)	ClF_3, BrF_3, $[XeF_3]^+$, $XeOF_2$
		AX_2E_3	2	линейная (ψ-триг. бипир.)	$[ICl_2]^-$, $[\Gamma_3]^-$, XeF_2
	$\boldsymbol{dsp^3}$, 120° (экв.), 90° (акс.)	AX_5	5	триг. бипир. ⇅	$\boldsymbol{d^8}$: $[Mn(CO)_5]^-$, $Fe(CO)_5$, $[Co(CO)_3(PR_3)_2]^+$, $[Pt(SnCl_3)_5]^{3-}$, $[CuCl_5]^{3-}$ $(3d^9 \longrightarrow 3d^8 4d^1)$ $\boldsymbol{d^7}$: $Mn(CO)_4(NO)$ (г.), $[NiBr_3(PEt_3)_2]$
	$\boldsymbol{d^2sp^2}$, 90°	AX_5	5	тетраг. пирамида (центральный ат. над центром квадрата)	$\boldsymbol{d^6}$: $[RuCl_2(PR_3)_3]$ $\boldsymbol{d^4}$: $[Et_4N]_2[MnCl_5]$
	$\boldsymbol{d^3sp}$	AX_5	5	триг. бипир.	$\boldsymbol{d^0}$: $NbCl_5$, $V\Gamma_5$
	$\boldsymbol{d^4s}$, 90°	AX_5	5	тетраг. пирамида	$\boldsymbol{d^2}$: $VCl_3(SMe_2)_2$, $[Mo(CN)_5]^-$, $[ReO\Gamma_4]^-$
6	$\boldsymbol{sp^3d^2}$, 90°	AX_6	6	окт.	$[Mg(H_2O)_6]^{2+}$, $[AlF_6]^{3-}$, $[SiF_6]^{2-}$, $[Pb(OH)_6]^{2-}$, $[PCl_6]^-$, SF_6, $[IO_6]^{5-}$, $[IF_6]^+$, $[IO_2F_4]^-$ $\boldsymbol{d^{10}}$: AgCl, $[Cd(OH)_6]^{4-}$, $[InF_6]^{3-}$, $[SnCl_6]^{2-}$, $[Sb(OH)_6]^-$, TeF_6, IOF_5, $[XeO_6]^{4-}$ $\boldsymbol{d^9}$: $K_2[CuCl_4]$ (искаж. окт.); $\boldsymbol{d^8}$: $[AuBr_6]^{3-}$ высоко-спиновые { $\boldsymbol{d^7}$: $[Fe^{I}(NO)^+(H_2O)_5]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ $\boldsymbol{d^6}$: $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[CoF_6]^{3-}$ $\boldsymbol{d^5}$: $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ $\boldsymbol{d^4}$: $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$, $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$
		AX_5E	5	тетраг. пирамида (центральный ат. **в центре** или **под центром** квадрата) (ψ-окт.)	$[SbF_5]^{2-}$, $[SF_5]^-$, ΓF_5, $[\Gamma OF_4]^-$, $[XeF_5]^+$
		AX_4E_2	4	квадрат (ψ-окт.)	$[ICl_4]^-$, XeF_4

Число эл. пар	Валентное состояние, валентный угол	Тип молекулы или иона	К. Ч.	Пространственная конфигурация	Примеры
6	d^2sp^3, 90°	AX_6	6	окт.	низкоспиновые: d^7: $[Os(NH_3)_6]^+$, $[NiF_6]^{3-}$ d^6: $Cr(CO)_6$, $[Mn(CN)_6]^{5-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[NiF_6]^{2-}$ d^5: $[Mn(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[PtF_6]^-$ d^4: $[TiDipy_3]$, $[Mo(CN)_6]^{4-}$, $[Mn(CN)_6]^{3-}$, $[OsCl_6]^{2-}$, $[IrF_6]^-$, PtF_6 d^3: $[V(H_2O)_6]^{2+}$, $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, $[MnCl_6]^{2-}$, $[OsF_6]^-$, IrF_6 d^2: $[V(H_2O)_6]^{3+}$, $[CrF_6]^{2-}$, $[ReOCl_5]^{2-}$, $[OsN\Gamma_5]^{2-}$, RuF_6 d^1: $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, $[VF_6]^{2-}$, $[MoF_6]^-$, ReF_6, $OsOF_5$ d^0: $[Sc(OH)_6]^{3-}$, $[Ti\Gamma_6]^{2-}$, $[VF_6]^-$, MoF_6, $[ReO_3Cl_3]^{2-}$, $[OsO_4(OH)_2]^{2-}$
	d^4sp (?)	AX_5E	6	триг. призма	d^2: MoS_2, WS_2
7	sp^3d^3, sp^3d^2f (?)	AX_7	7	пентаг. бипир.	IF_7
		AX_6E	6	искаж. окт. (ψ-пентаг. бипир. или ψ-одношапочный окт.)	$[IF_6]^-$, XeF_6 (г.), $[XeOF_5]^-$
		AX_5E_2	5	плоский 5-угольник (ψ-пентаг. бипир.)	$[XeF_5]^-$
	d^5sp, d^4sp^2, d^3sp^3	AX_7	7	пентаг. бипир.	d^0: $(NH_4)_3[ZrF_7]$, OsF_7 d^1: OsF_7 d^2: $[V(CN)_7]^{4-}$ d^3: $[Mo(CN)_7]^{4-}$ d^4: $[Re(CN)_7]^{4-}$
			7	одношапочный окт.	d^0: $[NbOF_6]^{3-}$
			7	одношапочная триг. призма	d^0: $[NbF_7]^{2-}$, $[TaF_7]^{2-}$, $LnO(OH)$, $YO(OH)$

Число эл. пар	Валентное состояние, валентный угол	Тип молекулы или иона	К. Ч.	Пространственная конфигурация	Примеры
8	sp^3d^4, d^4sp^3	AX_8	8	антипризма (томсоновский куб) (∠ поворота 45° – антипризма Архимеда)	$[XeF_8]^{2-}$, $[Ba(H_2O)_8]^{2+}$, $Zr[IO_3]_4$, $[TaF_8]^{3-}$, $[W(CN)_8]^{2-}$, $[Mo(CN)_8]^{4-}$, $[ReF_8]^{2-}$, $[Eu(H_2O)_6Cl_2]^+$
				куб	ThO_2, UO_2, $(NH_3)_4[U(C_2O_4)_4]$
				додекаэдр	$Ti(NO_3)_4$ (NO_3 – бидентатны), $[ZrF_8]^{4-}$, $[Cr^V(O_2)_4]^{3-}$, $[Mo(CN)_8]^{2-}$, $[Co(NO_3)_4]^{2-}$, $[Fe(NO_3)_4]^-$, $[Re(CN)_8]^{3-}$
				гексаг. бипир.	$[UO_2(H_2O)_6]^{2+}$
9		AX_9	9	тетраг. одношапочная призма	Li_3ThI_7
				трехшапочная триг. призма	$PbCl_2$, $Ba\Gamma_2$, $EuCl_2$, $[Nd(H_2O)_9]^{3+}$, $[Sc(H_2O)_9]^{3+}$, $[Th(SO_4)_4]^{4-}$, $K_2[PaF_7]$, UCl_3, $[ReH_9]^{2-}$, $Tl(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$
	sp^3d^5	AX_8E	8	квадратная антипризма	$[XeF_8]^{2-}$
10		AX_{10}	10	квадратная призма с 2 центрированными гранями	[Th (трополонат)$_5]^-$
				пентаг. бипир.	$[UO_2(C_2O_4)_2]^{2-}$
11		AX_{11}	11	триг. призма с центрированными основаниями и ребрами	LnF_3, UF_3, $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$
12		AX_{12}	12	икосаэдр (кубооктаэдр и его гексаг. аналог встречаются в ионных крист.)	$La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, $[Ce(NO_3)_6]^{3-}$, $[Th(NO_3)_6]^{2-}$, $[UO_2(C_2O_4)_3]^{4-}$

ВАЖНЕЙШИЕ ТИПЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Формула		Тип решетки	К. Ч. и многогранник центрального атома	К. Ч. и многогранник лиганда	Страница
Простые вещества	**Cu**	куб. пл. упак.	12, кубооктаэдр	—	86
	α-Fe	куб. объемно-центрированная	8, куб	—	90
	Mg	гексаг. пл. упак.	12, гексаг. аналог кубооктаэдра	—	78
	C (алмаз)	куб.	4(= 8–4), тетраэдр	—	54
	C (графит)	гексаг.	3, тр-к	—	54
	P – бел.	куб.	3 (= 8–5), триг. пирамида, ∠PPP 60	—	40
	P – черн.	ромб.	3, триг. пирамида	—	40
	S_8	ромб.	2 (= 8–6), ∠SSS 108	—	18
	I_2	ромб.	1 (= 8–7) К. Ч. = 8–№ гр. (правило Юм-Розери)	—	6
Соединения типа AX	**NaCl**	куб.	6, окт.	6, окт.	85
	CsCl	куб.	8, куб	8, куб	85
	ZnS (сфалерит)	куб.	4, тетраэдр	4, тетраэдр	81
	ZnS (вюртцит) = **ZnO**	гексаг.	4, тетраэдр	4, тетраэдр	81
	NiAs	гексаг.	6, окт.	6, окт.	94
	BN	гексаг.	3, тр-к	3, тр-к	69
	PbO	тетраг.	4, тетраг. пирамида	4, тетраэдр	61
	PtS	тетраг.	4, квадрат	4, тетраэдр	108
Соединения типа AX_2	**CaC_2**	тетраг.	10 и 2, тетраг. пирамиды, сближенные основаниями	5, тетраг. пирамида	79
	FeS_2 (пирит)	куб.	6, окт.	4, тетраэдр	90
	CaF_2 (флюорит)	куб.	8, куб	4, тетраэдр	79
	$PbCl_2$	ромб.	9, трехшапочная триг. призма	{ 4, тетраэдр { 5, пентаг. пирамида	62
	TiO_2 (рутил)	тетраг.	6, окт.	3, тр-к	65
	CdI_2	гексаг.	6, окт.	3, триг. пирамида	80
	$CdCl_2$	ромбоэдрическая	6, окт.	3, триг. пирамида	80
	SiO_2 (кристобалит)	куб.	4, тетраэдр	2, гантель	59
	SiS_2	ромб.	4, тетраэдр	2, угловая, ∠SiSSi ≈ 100°	59
	CO_2	куб.	2, гантель	1	55

Формула		Тип решетки	К. Ч. и многогранник центрального атома	К. Ч. и многогранник лиганда	Страница
Соединения типа AX_3	**$FeCl_3$**	ромбоэдрическая	6, окт.	3, триг. пирамида	91
	ReO_3	куб.	6, окт.	2, гантель	15
	$PuBr_3$	ромб.	8, искаж. восьмивершинник	{ 3, триг. пирамида { 2, угол	34
	UCl_3	гексаг.	9, трехшапочная триг. призма	3, триг. пирамида	32
	LaF_3	гексаг.	3(тр-к) + 6(призма) + 2(акс.) = 11	{ 4, тетраэдр { 3, тр-к	77
	YF_3	ромб.	9 = 8 + 1	—	77
Соединения типа AX_4	**UCl_4**	тетраг.	4 (искаж. тетраэдр) + + 4 (мост.) = 8	2, угол	32
	ZrF_4	монокл.	8, антипризма	2, угол	65
Соединения типа A_2O_3	**α-Al_2O_3** (корунд)	ромбоэдрическая	6, искаж. окт.	4, искаж. тетраэдр	70
	Mn_2O_3	куб.	6 (6 вершин куба)	4, тетраэдр	12
	La_2O_3	гексаг.	7, одношапочный окт.	4 (= 3 + 1)	77
Тройные соединения	**$MgAl_2O_4$** (шпинель)	куб.	Mg – 4, тетраэдр Al – 6, окт.	4, тетраэдр (= 3Al + 1Mg)	70
	$CaTiO_3$ (перовскит)	ромб. (псевдокубическая)	Ca – 12, кубооктаэдр (куб из 4 гр. [TiO_3]) Ti – 6, окт.	2 Ti + 4 Ca (тетраг. бипир.)	65
	K_2PtCl_6	куб. (тип. *анти*- CaF_2)	K – 12, кубооктаэдр (тетраэдр из 4 гр. [$PtCl_6$]) Pt – 6, окт.	2Pt + 4K (тетраг. бипир.)	109
	K_2NiF_4	тетраг.	K – 9 Ni – 6, искаж. окт.	2 Ni	95
Гидраты газов **8 X · 46 H_2O**, X = Cl_2, H_2S, N_2O, CO_2, CH_4, Xe **6 X · 46 H_2O**, X = Br_2, SO_2, соединения включения в стр. льда		куб., *a* = 12	20 H_2O, пентагондодекаэдр	—	6

ЭФФЕКТИВНЫЕ ИОННЫЕ РАДИУСЫ (*r*)

Приведенные значения радиусов базируются на *r* O^{2-} с К. Ч. 6, равном 1.40 Å, например, в структурах окислов $M^{II}O$. Эти величины используются в кристаллохимии при сравнении межатомных расстояний, объемов элементарных ячеек и т. д. В физике твердого тела (при описании диффузии, плотнейшей шаровой упаковке ионов и т. д.) чаще применяются т. н. "кристаллические" радиусы, значения которых на 0.14 Å превышают приведенные в табл.; исключение составляют ионы Γ^{-}, H^{+}, N^{3-}, N^{5+}, $Э^{2-}$ (Э = O, S, Se, Te) и OH^{-}, радиусы которых на 0.14 Å меньше эффективных ионных (Shannon R.D., Acta Crystallogr., 1976, **A32**, 751).

ион	К.Ч.	*r*
Ac^{3+}	6	1.12
Ag^{1+}	2	0.67
	4	1.00
	5	1.09
	6	1.15
	7	1.22
	8	1.28
Ag^{2+}	4	0.79
	6	0.94
Ag^{3+}	4	0.67
	6	0.75
Al^{3+}	4	0.39
	5	0.48
	6	0.53
Am^{2+}	7	1.21
	8	1.26
	9	1.31
Am^{3+}	6	0.97
	8	1.09
Am^{4+}	6	0.85
	8	0.95
As^{3+}	6	0.58
As^{5+}	4	0.33
	6	0.46
At^{7+}	6	0.62
Au^{1+}	6	1.37
Au^{3+}	4	0.68
	6	0.85
Au^{5+}	6	0.57
B^{3+}	3	0.01
	4	0.11
	6	0.27
Ba^{2+}	6	1.35
	7	1.38
	8	1.42
	9	1.47
	10	1.52
	11	1.57
	12	1.61
Be^{2+}	3	0.16
	4	0.27
	6	0.45
Bi^{3+}	5	0.96
	6	1.03

ион	К.Ч.	*r*
Bi^{3+}	8	1.17
Bi^{5+}	6	0.76
	8	0.96
Bk^{3+}	6	0.83
	8	0.93
Br^{1-}	6	1.96
Br^{3+}	4	0.59
Br^{5+}	3	0.31
Br^{7+}	4	0.25
	6	0.39
C^{4+}	3	0.08
	4	0.15
	6	0.16
Ca^{2+}	6	1.00
	7	1.06
	8	1.12
	9	1.18
	10	1.23
	12	1.34
Cd^{2+}	4	0.78
	5	0.87
	6	0.95
	7	1.03
	8	1.10
	12	1.31
Ce^{3+}	6	1.01
	7	1.07
	8	1.14
	9	1.19
	10	1.25
	12	1.34
Ce^{4+}	6	0.87
	8	0.97
	10	1.07
	12	1.14
Cf^{3+}	6	0.95
Cf^{4+}	6	0.82
	8	0.92
Cl^{1-}	6	1.81
Cl^{5+}	3	0.12
Cl^{7+}	4	0.08
	6	0.27
Cm^{3+}	6	0.97
Cm^{4+}	6	0.85

ион	К.Ч.	*r*
Cm^{4+}	8	0.95
Co^{2+}	4	0.58
	5	0.67
	6	0.74
	8	0.90
Co^{3+}	6	0.61
Co^{4+}	4	0.40
	6	0.53
Cr^{2+}	6	0.73
Cr^{3+}	6	0.61
Cr^{4+}	4	0.41
	6	0.55
Cr^{5+}	4	0.34
	6	0.49
	8	0.57
Cr^{6+}	4	0.26
	6	0.44
Cs^{1+}	6	1.67
	8	1.74
	9	1.78
	10	1.81
	11	1.85
	12	1.88
Cu^{1+}	2	0.46
	4	0.60
	6	0.77
Cu^{2+}	4	0.57
	5	0.65
	6	0.73
Cu^{3+}	6	0.54
Dy^{2+}	6	1.07
	7	1.13
	8	1.19
Dy^{3+}	6	0.91
	7	0.97
	8	1.03
	9	1.08
Er^{3+}	6	0.89
	7	0.94
	8	1.00
	9	1.06
Eu^{2+}	6	1.17
	7	1.20
	8	1.25

ион	К.Ч.	*r*
	9	1.30
Eu^{2+}	10	1.35
Eu^{3+}	6	0.95
	7	1.01
	8	1.07
	9	1.12
F^{1-}	2	1.28
	3	1.30
	4	1.31
	6	1.33
Fe^{2+}	4	0.63
	6	0.78
	8	0.92
Fe^{3+}	4	0.49
	5	0.58
	6	0.64
	8	0.78
Fe^{4+}	6	0.58
Fe^{6+}	4	0.25
Fr^{1+}	6	1.80
Ga^{3+}	4	0.47
	5	0.55
	6	0.62
Gd^{3+}	6	0.94
	7	1.00
	8	1.05
	9	1.11
Ge^{2+}	6	0.73
Ge^{4+}	4	0.39
	6	0.53
H^{1+}	1	0.38
	2	0.18
Hf^{4+}	4	0.58
	6	0.71
	7	0.76
	8	0.83
Hg^{1+}	3	0.97
	6	1.19
Hg^{2+}	2	0.69
	4	0.96
	6	1.02
	8	1.14
Ho^{3+}	6	0.90
	8	1.01

ион	К.Ч.	*r*
	9	1.07
Ho^{3+}	10	1.12
I^{1-}	6	2.20
I^{5+}	3	0.44
	6	0.95
I^{7+}	4	0.42
	6	0.53
In^{3+}	4	0.62
	6	0.80
	8	0.92
Ir^{3+}	6	0.68
Ir^{4+}	6	0.62
Ir^{5+}	6	0.57
K^{1+}	4	1.37
	6	1.38
	7	1.46
	8	1.51
	9	1.55
	10	1.59
	12	1.64
La^{3+}	6	1.03
	7	1.10
	8	1.16
	9	1.22
	10	1.27
	12	1.36
Li^{1+}	4	0.59
	6	0.76
	8	0.92
Lu^{3+}	6	0.86
	8	0.98
	9	1.03
Mg^{2+}	4	0.57
	5	0.66
	6	0.72
	8	0.89
Mn^{2+}	4	0.66
	5	0.75
	6	0.83
	7	0.90
	8	0.96
Mn^{3+}	5	0.58
	6	0.58
		0.64

ион	К.Ч.	*r*
Mn^{4+}	4	0.39
Mn^{4+}	6	0.53
Mn^{5+}	4	0.33
Mn^{6+}	4	0.25
Mn^{7+}	4	0.25
	6	0.46
Mo^{3+}	6	0.69
Mo^{4+}	6	0.65
Mo^{5+}	4	0.46
	6	0.61
Mo^{6+}	4	0.41
	5	0.50
	6	0.59
	7	0.73
N^{3-}	4	1.46
N^{3+}	6	0.16
N^{5+}	3	0.10
	6	0.13
Na^{1+}	4	0.99
	5	1.00
	6	1.02
	7	1.12
	8	1.18
	9	1.24
	12	1.39
Nb^{3+}	6	0.72
Nb^{4+}	6	0.68
	8	0.79
Nb^{5+}	4	0.48
	6	0.64
	7	0.69
	8	0.74
Nd^{2+}	8	1.29
	9	1.35
Nd^{3+}	6	0.98
	8	1.11
	9	1.16
	12	1.27
Ni^{2+}	4	0.55
	5	0.63
	6	0.69
Ni^{3+}	6	0.56
Ni^{4+}	6	0.48
No^{2+}	6	1.1

ион	К.Ч.	*r*
Np^{2+}	6	1.10
Np^{3+}	6	1.01
Np^{4+}	6	0.87
	8	0.98
Np^{5+}	6	0.75
Np^{6+}	6	0.72
Np^{7+}	6	0.71
O^{2-}	2	1.35
	3	1.36
	4	1.38
	6	1.40
	8	1.42
OH^{1-}	2	1.32
	3	1.34
	4	1.35
	6	1.37
Os^{4+}	6	0.63
Os^{5+}	6	0.57
Os^{6+}	5	0.49
	6	0.54
Os^{7+}	6	0.52
Os^{8+}	4	0.39
P^{3+}	6	0.44
P^{5+}	4	0.17
	5	0.29
	6	0.38
Pa^{3+}	6	1.04
Pa^{4+}	6	0.90
	8	1.01
Pa^{5+}	6	0.78
	8	0.91
	9	0.95
Pb^{2+}	4	0.98
	6	1.19
	7	1.23
	8	1.29
	9	1.35
	10	1.40
	11	1.45
	12	1.49
Pb^{4+}	4	0.65
	5	0.73
	6	0.77
	8	0.94

ион	К.Ч.	*r*
Pd^{1+}	2	0.59
Pd^{2+}	4	0.64
Pd^{2+}	6	0.86
Pd^{3+}	6	0.76
Pd^{4+}	6	0.61
Pm^{3+}	6	0.97
	8	1.09
	9	1.14
Po^{4+}	6	0.94
	8	1.08
Po^{6+}	6	0.67
Pr^{3+}	6	0.99
	8	1.13
	9	1.18
Pr^{4+}	6	0.85
	8	0.96
Pt^{2+}	4	0.60
	6	0.80
Pt^{4+}	6	0.62
Pt^{5+}	6	0.57
Pu^{3+}	6	1.00
Pu^{4+}	6	0.86
	8	0.96
Pu^{5+}	6	0.74
Pu^{6+}	6	0.71
Ra^{2+}	8	1.48
	12	1.70
Rb^{1+}	6	1.52
	7	1.56
	8	1.61
	9	1.63
	10	1.66
	11	1.69
	12	1.72
	14	1.83
Re^{4+}	6	0.63
Re^{5+}	6	0.58
Re^{6+}	6	0.55
Re^{7+}	4	0.38
	6	0.53
Rh^{3+}	6	0.66
Rh^{4+}	6	0.60
Rh^{5+}	6	0.55
Ru^{3+}	6	0.68

ион	К.Ч.	*r*
Ru^{4+}	6	0.62
Ru^{5+}	6	0.56
Ru^{7+}	4	0.38
Ru^{8+}	4	0.36
S^{2-}	6	1.84
S^{4+}	6	0.37
S^{6+}	4	0.12
	6	0.29
Sb^{3+}	4	0.76
	5	0.80
	6	0.76
Sb^{5+}	6	0.60
Sc^{3+}	6	0.74
	8	0.87
Se^{2-}	6	1.98
Se^{4+}	6	0.50
Se^{6+}	4	0.28
	6	0.42
Si^{4+}	4	0.26
	6	0.40
Sm^{2+}	7	1.22
	8	1.27
	9	1.32
Sm^{3+}	6	0.96
	7	1.02
	8	1.08
	9	1.13
	12	1.24
Sn^{4+}	4	0.55
	5	0.62
	6	0.69
	7	0.75
	8	0.81
Sr^{2+}	6	1.18
	7	1.21
	8	1.26
	9	1.31
	10	1.36
	12	1.44
Ta^{3+}	6	0.72
Ta^{4+}	6	0.68
Ta^{5+}	6	0.64
	7	0.69
	8	0.74

ион	К.Ч.	*r*
Tb^{3+}	6	0.92
	7	0.98
	8	1.04
Tb^{3+}	9	1.09
Tb^{4+}	6	0.76
	8	0.88
Tc^{4+}	6	0.64
Tc^{5+}	6	0.60
Tc^{7+}	4	0.37
	6	0.56
Te^{2-}	6	2.21
Te^{4+}	3	0.52
	4	0.66
	6	0.97
Te^{6+}	4	0.43
	6	0.56
Th^{4+}	6	0.94
	8	1.05
	9	1.09
	10	1.13
	11	1.18
	12	1.21
Ti^{2+}	6	0.86
Ti^{3+}	6	0.67
Ti^{4+}	4	0.42
	5	0.51
	6	0.60
	8	0.74
Tl^{1+}	6	1.50
	8	1.59
	12	1.70
Tl^{3+}	4	0.75
	6	0.88
	8	0.98
Tm^{2+}	6	1.03
	7	1.09
Tm^{3+}	6	0.88
	8	0.99
	9	1.05
U^{3+}	6	1.02
U^{4+}	6	0.89
	7	0.95
	8	1.00
	9	1.05

ион	К.Ч.	*r*
	12	1.17
U^{5+}	6	0.76
	7	0.84
U^{6+}	2	0.45
	4	0.52
	6	0.73
	7	0.81
	8	0.86
V^{2+}	6	0.79
V^{3+}	6	0.64
V^{4+}	5	0.53
	6	0.58
	8	0.72
V^{5+}	4	0.35
	5	0.46
	6	0.54
W^{4+}	6	0.66
W^{5+}	6	0.62
W^{6+}	4	0.42
	5	0.51
	6	0.60
Xe^{8+}	4	0.40
	6	0.48
Y^{3+}	6	0.90
	7	0.96
	8	1.02
	9	1.07
Yb^{2+}	6	1.02
	7	1.08
	8	1.14
Yb^{3+}	6	0.87
	7	0.92
	8	0.98
	9	1.04
Zn^{2+}	4	0.60
	5	0.68
	6	0.74
	8	0.90
Zr^{4+}	4	0.59
	5	0.66
	6	0.72
	7	0.78
	8	0.84
	9	0.89